

La présente invention concerne d'une manière générale une composition anti-pénétrante de prétraitement capillaire comprenant une quantité efficace d'au moins un copolymère oxyéthyléné.

L'invention concerne également un procédé pour limiter la pénétration dans la peau et/ou les fibres kératiniques d'au moins un colorant, en particulier un colorant d'oxydation, contenu dans une composition de coloration capillaire, consistant à appliquer en prétraitement sur les cheveux une telle composition antipénétrante, avant le processus de coloration des cheveux.

Certains colorants, en particulier certains colorants d'oxydation, sont susceptibles de provoquer des réactions d'inconfort, d'irritation, de sensibilisation ou de tâchage du cuir chevelu, même si toutes les précautions sont prises pendant une coloration pour éviter le contact avec la peau, que leur possibilité d'être en contact avec la peau est très courte, et qu'ils sont rincés juste après coloration. De telles réactions d'intolérance sont déclenchées quand le colorant atteint ou dépasse la barrière cutanée.

Pour des colorants capillaires susceptibles de provoquer de telles réactions, une limitation du passage transcutané aurait pour conséquence une meilleure tolérance du colorant et permettrait d'éviter un tâchage de la peau.

On connaît de nombreuses familles de composés qui ont la propriété d'augmenter la pénétration dans la peau ou les fibres kératiniques d'un agent actif contenu dans une composition cosmétique et/ou pharmaceutique.

Par contre, on connaît très peu de familles de composés possédant l'activité inverse, c'est-à-dire réduisant effectivement la pénétration d'un ingrédient d'une composition cosmétique et/ou pharmaceutique dans la peau et/ou les fibres kératiniques.

Il serait souhaitable de disposer de composés ou formulations ayant des propriétés de réduction de la pénétration dans la peau et/ou les fibres kératiniques d'ingrédients de compositions cosmétiques et/ou pharmaceutiques.

En effet, pour certaines formulations cosmétiques pour application sur la peau et/ou les fibres kératiniques, il serait très souhaitable de réduire, retarder, voire supprimer la pénétration de l'ingrédient dans la peau et/ou les fibres kératiniques.

Il serait donc souhaitable de disposer d'un agent qui, utilisé en complément d'une composition cosmétique et/ou pharmaceutique de base contenant au moins un agent cosmétiquement et/ou thérapeutiquement actif, limite, voire supprime la pénétration dans la peau et/ou les fibres kératiniques de l'agent cosmétiquement et/ou thérapeutiquement actif.

En particulier, dans le cas de la coloration capillaire, il serait souhaitable de disposer d'un agent qui, utilisé en complément d'une composition cosmétique de coloration des fibres kératiniques, par exemple les cheveux, limiterait, voire supprimerait l'absorption cutanée et le passage transcutané du colorant sans nuire à la coloration des fibres kératiniques.

La demanderesse a maintenant découvert qu'il était possible de limiter l'absorption cutanée et le passage transcutané de colorants, notamment de colorants d'oxydation, contenus dans une composition de coloration capillaire, en particulier des paraphénylène diamines, en appliquant en prétraitement sur le cuir chevelu ainsi que sur les cheveux avant l'application de la composition de coloration, une composition antipénétrante à base de polymère(s) comprenant des fonctions oxyéthylénées.

En particulier, la demanderesse a découvert que l'utilisation d'au moins un polymère oxyéthyléné choisi parmi les polyéthylène glycol comprenant un nombre moyen de groupements oxydes d'éthylène supérieur à 45 et inférieur à 795, c'est-à-dire, de masse moléculaire supérieure à 2000 g.mol⁻¹ et inférieure à 35000 g.mol⁻¹, les polymères séquencés à blocs d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène comprenant plus de 75 groupements oxydes d'éthylène successifs dans la chaîne par molécule et le copolymère de polyéthylène glycol comprenant huit groupements d'oxyde d'éthylène successifs et de dicyclohexylméthane diisocyanate, permettait de limiter le passage transcutané de colorants, notamment de colorants d'oxydation, contenus dans une composition de coloration capillaire.

L'homme de l'art connaît l'utilisation des polymères oxyéthylénés comme agents antipénétrants dans des compositions cosmétiques contenant au moins un actif, pour limiter, voire supprimer la pénétration de l'actif dans la peau.

De nombreuses publications scientifiques, ainsi que des brevets et demandes de brevet décrivent les effets anti-pénétrants de tels polymères. Ainsi, à titre de document illustratif, on peut citer les publications J. Pharm.

Sci. 67(1978), 517-520 ; J. Pharm. Sci. 68(1979), 596-598 ; et J. Controlled Release 23 (1993), 247-260.

On peut également citer les brevets américains US 5,650,171 et US 5,700,483 qui décrivent des compositions topiques contenant une
5 quantité effective d'acide rétinolique en tant qu'actif pour le traitement de la peau et un polyuréthane de masse moléculaire élevée (allant jusqu'à 60 000 pour US 5,650,171 et jusqu'à 200 000 pour US 5,700,483) pour diminuer le passage transcutané de l'acide rétinolique ; le brevet américain US 5,989,527
10 qui décrit des compositions topiques destinées à être appliquées sur le stratum comeum, contenant un actif (tel que par exemple un agent chimique exfoliant, un agent autobronzant, un agent éclaircissant pour la peau et/ou un agent insectifuge) et un polyester pour retenir l'actif dans le stratum comeum empêchant ainsi son passage transcutané ; le brevet américain US 5,833,961 qui décrit des compositions solaires résistantes à l'eau et à la
15 transpiration, contenant au moins deux filtres solaires organiques en tant qu'actifs et des polyesters fonctionnalisés pour fixer et maintenir les actifs dans le stratum comeum ; le brevet américain US 4,938,951 qui décrit des compositions liquides topiques, contenant un actif topique (tel que par exemple un agent absorbant la lumière ultra-violette, un insecticide, un
20 pesticide, des agents antimicrobiens, fongicides ou germicides, des vitamines etc.), un solvant volatil et un polymère filmogène en solution dans ledit solvant, ledit polymère pouvant notamment être choisi parmi les polyéthylène glycol et les propylène glycol et ayant pour effet d'améliorer l'efficacité d'une quantité donnée d'actif.

25 Toutefois, l'ensemble de ces documents concernant uniquement la co-formulation de ces polymères oxyéthylénés avec un actif.

En outre, rien n'est dit dans ces documents concernant l'utilisation de ces polymères dans des compositions de coloration capillaires contenant des colorants, en particulier des colorants d'oxydation, pour en limiter leur
30 pénétration dans la peau.

Par ailleurs, il est connu de l'homme de l'art d'utiliser des polymères, oxyéthylénés dans des compositions de prétraitement de la peau ou du cuir chevelu, destinées à être appliquées en prétraitement avant l'application d'une composition cosmétique sur la peau ou d'une composition capillaire
35 sur les cheveux.

On peut notamment citer le brevet américain US 6,001,377 décrivant des compositions de soin de la peau et un procédé pour améliorer l'apparence de la peau, lesdites compositions contenant des particules minérales (telles que le dioxyde de titane, l'oxyde de zinc, etc.) et un polymère oxyéthyléné tel qu'un polyéthylène glycol; et le brevet US 2,449,070 qui décrit un revêtement protecteur pour protéger les mains avant la manucure, à base de dérivé de cellulose, de solvant volatil (tel que l'éthanol), d'émollient et de matériau sous forme de cire tel que le polyéthylène glycol de masse moléculaire moyenne 1000 g.mol⁻¹ et le polyéthylène glycol de masse moléculaire moyenne 1500 g.mol⁻¹.

En ce qui concerne plus particulièrement les compositions de prétraitement à appliquer sur le cuir chevelu avant un traitement capillaire, on peut citer le brevet US 4,592,908 qui décrit une crème de prétraitement à appliquer avec un processus de défrisage pour protéger le cuir chevelu, contenant de la vaseline, un alcool gras oxyéthyléné en C₈-C₁₈ ou un alkylphénol oxyéthyléné comprenant de 2 à 30 groupes oxyde d'éthylène, ainsi qu'un acide organique (ou un de ses esters saponifiables); le brevet américain US 5,500,218 et la demande internationale WO 93/16678 qui décrivent des compositions capillaires pour éviter la coloration de la peau et la protéger lors d'un processus de coloration des cheveux, contenant 27 à 50 % en poids de polyéthylène glycol ayant un poids moléculaire moyen variant de 2700 à 7500 g.mol⁻¹; et enfin le brevet US 4,545,978 qui décrit un procédé de coloration de cheveu impliquant la protection du cuir chevelu, comprenant l'utilisation de substances minérales ayant des propriétés absorbantes et filtrantes, tel que par exemple du charbon actif, de préférence sous forme de suspension dans un polyéthylène glycol.

Aucun de ces documents ne décrit l'utilisation, dans des compositions de prétraitement capillaire à appliquer sur le cuir chevelu ainsi que sur les cheveux avant l'application d'une composition de coloration contenant des colorants, en particulier des colorants d'oxydation, d'un polymère oxyéthyléné choisi parmi les polyéthylène glycol de masse moléculaire moyenne supérieure à 2000 g.mol⁻¹ et inférieure à 35000 g.mol⁻¹, les polymères séquencés à blocs d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène comprenant plus de 75 groupes d'oxyde d'éthylène successifs dans la chaîne par molécule, et le copolymère de polyéthylène glycol comprenant

huit groupements d'oxyde d'éthylène successifs et de dicyclohexylméthane diisocyanate.

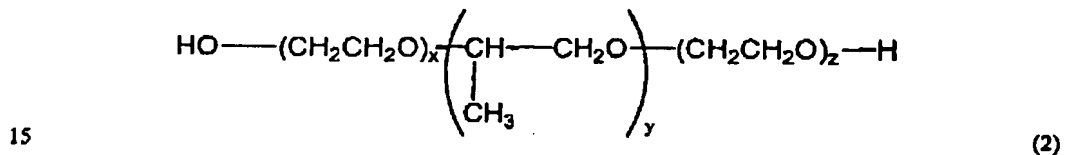
L'invention a donc pour objet une composition anti-pénétrante de prétraitement capillaire comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, une quantité efficace supérieure à 5 % en poids par rapport au volume total de la composition d'au moins un polymère oxyéthyléné choisi dans le groupe constitué par :

a) les polyéthylène glycol répondant à la formule générale (1) :



où n est supérieur à 45 et inférieur à 795,

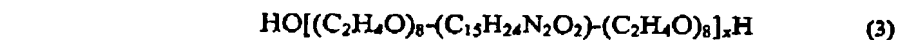
b) les polymères séquencés à blocs d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène, répondant à la formule (2) :



où

- x et z sont tels que l'un au moins de x et z est supérieur à 75, et
- y est supérieur à 30,

c) le copolymère de polyéthylène glycol comprenant huit groupements d'oxyde d'éthylène successifs et de dicyclohexylméthane diisocyanate répondant à la formule (3) :



où x est compris entre 1 et 4 tel que la masse moléculaire moyenne du copolymère est de 1800 g.mol⁻¹,

d) les mélanges de deux ou plus des composés a), b) et c).

De manière avantageuse, la quantité de polymère oxyéthyléné dans la composition de l'invention est inférieure à 20 % en poids, de préférence inférieure à 15% en poids, et mieux de l'ordre de 10% en poids par rapport au volume total de la composition.

De manière avantageuse, le polyéthylène glycol a) répondant à la formule (1) comprend 75 à 600 groupes oxydes d'éthylène par molécule.

A titre d'exemples de polyéthylène glycol préférés, on peut citer :

- 5 - le polyéthylène glycol PEG-90, comprenant un nombre moyen de groupements éthylène glycol de 90 et ayant une masse moléculaire moyenne théorique Mth d'environ 4000 g.mol⁻¹,
- le polyéthylène glycol PEG-100, comprenant un nombre moyen de groupements éthylène glycol de 100 et ayant une masse moléculaire moyenne théorique Mth d'environ 4400 g.mol⁻¹,
- 10 - le polyéthylène glycol PEG-135, comprenant un nombre moyen de groupements éthylène glycol de 135 et ayant une masse moléculaire moyenne théorique Mth d'environ 6000 g.mol⁻¹,
- le polyéthylène glycol PEG-150, comprenant un nombre moyen de groupements éthylène glycol de 150 et ayant une masse moléculaire moyenne théorique Mth d'environ 6600 g.mol⁻¹,
- 15 - le polyéthylène glycol PEG-180, comprenant un nombre moyen de groupements éthylène glycol de 180 et ayant une masse moléculaire moyenne théorique Mth d'environ 7900 g.mol⁻¹,
- le polyéthylène glycol PEG-200, comprenant un nombre moyen de groupements éthylène glycol de 200 et ayant une masse moléculaire moyenne théorique Mth d'environ 8800 g.mol⁻¹,
- 20 - le polyéthylène glycol PEG-240, comprenant un nombre moyen de groupements éthylène glycol de 240 et ayant une masse moléculaire moyenne théorique Mth d'environ 10600 g.mol⁻¹,
- le polyéthylène glycol PEG-350, comprenant un nombre moyen de groupements éthylène glycol de 350 et ayant une masse moléculaire moyenne théorique Mth d'environ 15400 g.mol⁻¹,
- 25 - le polyéthylène glycol PEG-454, comprenant un nombre moyen de groupements éthylène glycol de 454 et ayant une masse moléculaire moyenne théorique Mth d'environ 20 000 g.mol⁻¹,
- 30

la masse moléculaire moyenne théorique Mth d'un polyéthylène glycol étant calculée d'après l'équation (I) :

$$\text{Mth} = 18 + 44\text{xn} \quad (I)$$

35 où n est tel que défini précédemment.

A titre d'exemples de PEG-90 disponibles dans le commerce, on peut citer ceux commercialisés sous les dénominations commerciales :

- Lipoxol 4000 MED par la société Condea Chimie,
- Lutrol E-4000 Prill par la société BASF,
- 5 - Macrogol 4000 par la société NOF,
- Polyglycol E-4000 par la société DOW CHEMICAL,
- Polyglykol 4000 par la société Clariant GmbH,
- Unipeg-4000 X par la société Universal Preserv-A-Chem.
- Carbowax 4000 par la société Union Carbide
- 10 - Polyethylene glycol 4'000 par la Société FLUKA.

A titre d'exemple de PEG-100 disponibles dans le commerce, on peut citer ceux commercialisés sous les dénominations commerciales :

- CARBOWAX PEG 4600 (UNION CARBIDE),
- Polyglycol E-4500 (DOW CHEMICAL).

15 A titre d'exemple de PEG-135 disponibles dans le commerce, on peut citer ceux commercialisés sous les dénominations commerciales :

- Lipoxol 6000 MED (Condea Chemie)
- Macrogol 6000 (NOF).

20 A titre d'exemple de PEG-150 disponibles dans le commerce, on peut citer ceux commercialisés sous les dénominations commerciales :

- Lutrol E 6000 Prill (BASF)
- Pluracol E 8000 (BASF)
- Renex PEG 6000 (Uniqema Americas)
- Sabopeg 6000 (Sabo)
- 25 - Unipeg-6000 X (Universal Preserv-A-Chem).

A titre d'exemple de PEG-180 disponibles dans le commerce, on peut citer ceux commercialisés sous les dénominations commerciales :

- Calgene PEG 8000 (Calgene)
- CARBOWAX PEG 8000 (UNION CARBIDE)
- 30 - Polyglycol E-8000 (DOW CHEMICAL)
- Polyglykol 8000 (Clariant mbH)
- Renex PEG 8000 (UNIQEMA AMERICAS)
- Upiwax 8000 (UNIVERSAL PRESERV-A-Chem).

35 A titre d'exemple de PEG-200 disponibles dans le commerce, on peut citer ceux commercialisés sous les dénominations commerciales :

- Germinol (Dr. Gerhard Steidl)
- Harmonic ASP (Dr. Gerhard Steidl)
- Hexátrate Al-Free (Vevy)
- Jonat AS (Dr. Gerhard Steidl).

5 A titre d'exemple de PEG-240 disponibles dans le commerce, on peut citer ceux commercialisés sous les dénominations commerciales :

- Lipoxol 12000 (Condea Chemie)
- Polyglykol 12000 (Clariant GmbH).

10 A titre d'exemple de PEG-350 disponibles dans le commerce, on peut citer ceux commercialisés sous les dénominations commerciales :

- Lipoxol 20000 (Condea Chemie)
- Polyglykol 20000 (Clariant GmbH)
- Upiwax 20000 (Universal Preserv-A-Chem).

15 A titre d'exemples de PEG-454 disponibles dans le commerce, on peut citer celui commercialisé par la société FLUKA sous la dénomination commerciale Polyéthylène glycol 20'000.

20 De manière avantageuse, dans le cas de polymères oxyéthylénés séquencés à blocs d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène b) répondant à la formule (2), les nombres x et z sont tels que l'un au moins de x et z est égal ou supérieur à 80 et y est supérieur à 45.

 A titre d'exemple de polymère séquencé préféré, on peut citer le Poloxamer 407 (nom CTFA) commercialisé sous la dénomination Lutrol F-127® par la société BASF. Dans ce cas, x et z sont égaux à 98 et y est égal à 67.

25 A titre d'exemple du polymère séquencé, on peut encore citer :

 - Le Poloxamer 288, commercialisé sous les dénominations Calgene Nonionic 1098-F (Calgene), Pluronic F-98 (BASF)

30 - Le Poloxamer 338, commercialisé sous les dénominations Calgene Nonionic 1108-F (Calgene), Pluracare/Pluronic F-108 (BASF), Synperonic PE/F108 (Uniqema Americas).

35 A titre d'exemple de copolymère de polyéthylène glycol comprenant huit groupements d'oxyde d'éthylène successifs et de méthylène diphényldiisocyanate saturé, on peut citer celui commercialisé sous la dénomination commerciale Polyolprepolymer-15® (ou PP-15®) distribué en France par la société Sederma.

Le milieu physiologiquement acceptable est un milieu liquide ne nuisant pas à l'effet réducteur de l'absorption ¹ du passage transcutané du ou des polymère(s) oxyéthyléné(s) utilisable(s) selon l'invention, ni à la propriété de coloration des colorants, notamment des colorants d'oxydation, contenus dans la composition de coloration capillaire.

Le milieu physiologiquement acceptable est de préférence un milieu solubilisant du (ou des) polymère(s) oxyéthyléné(s) utilisable(s) selon l'invention et à propriété bactériostatique. Il comprend généralement un solvant ou un mélange de solvants du (ou des) polymère(s) oxyéthyléné(s).

Parmi les solvants convenant pour la formulation des compositions selon l'invention, on peut citer l'eau, les alcools et notamment les alcanols inférieurs (C₁-C₆) tels que l'éthanol et l'isopropanol, l'alcool benzylique et les alcanediols tels que l'éthylèneglycol, le propylène glycol et le pentane diol, les éthers, les esters (en particulier les acétates), le diméthylsulfoxyde (DMSO), la N-méthylpyrrolidone (NMP), les cétones (en particulier l'acétone et leurs mélanges).

Le milieu physiologiquement acceptable comprend de préférence de l'eau, en particulier distillée ou permutée, ou un mélange eau/alcool, en particulier eau/éthanol.

La quantité d'alcool dans le mélange eau/alcool peut représenter jusqu'à 80% en volume, de préférence 70% en volume du mélange eau/alcool.

De manière avantageuse, le mélange eau/alcool est un mélange eau/éthanol, dans lequel l'éthanol représente 70% en volume du mélange eau/éthanol.

Les compositions antipénétrantes de prétraitement capillaire selon l'invention peuvent comprendre tout adjuvant cosmétique conventionnel, en proportion usuelle, qui ne nuit pas aux propriétés recherchées.

A titre d'adjuvant, on peut notamment citer les gélifiants et/ou épaississants classiques, les tensioactifs anioniques, non ioniques, cationiques ou amphotères, les agents propénétrants, les émulsionnants, les parfums, les conservateurs, les charges, les filtres solaires, les protéines, les vitamines, les provitamines, les polymères non fixants anioniques, non ioniques, cationiques ou amphotères, les agents hydratants, les émollients, les agents adoucissants, les huiles minérales, végétales ou synthétiques, les

actifs hydrophiles ou lipophiles comme les céramides et les pseudocéramides, les agents anti-mousse, les agents antiperspirants, les agents anti-radicaux libres, les bactéricides, les séquestrants, les anti-pelliculaires, les agents alcalinisants, les silicones volatiles ou non, linéaires ou cycliques, modifiées ou non, les polyols, et tout autre additif classiquement utilisé dans les compositions cosmétiques destinées à être appliquées sur les cheveux.

Les quantités de ces différents adjuvants sont celles classiquement utilisées dans le domaine considéré.

Les compositions selon l'invention peuvent être appliquées sur le cuir chevelu, ainsi que sur des cheveux secs ou humides, mais sont de préférence utilisées en mode non rincé, c'est-à-dire que l'on applique les compositions sur le cuir chevelu, ainsi que sur les cheveux (en prétraitement), puis on les laisse poser quelques minutes ou plus avant de faire la coloration. Mais il est également possible d'utiliser les compositions selon l'invention en mode rincé.

Les compositions selon l'invention peuvent se présenter sous toutes les formes appropriées pour une application topique, notamment sous forme de solutions du type lotion ou sérum ; sous forme de gels aqueux ; sous forme d'émulsions obtenues par dispersion d'une phase grasse dans une phase aqueuse (H/E) ou inversement (E/H), de consistance liquide plus ou moins épaisse telle que des laits et des crèmes plus ou moins onctueuses ; sous forme de spray, ou d'aérosol ; ou encore sous forme de brosse ou de stick.

Ces compositions sont préparées selon les méthodes usuelles.

L'invention a encore pour objet un procédé pour limiter la pénétration dans la peau et/ou les fibres kératiniques d'au moins un colorant, de préférence un colorant d'oxydation, contenu dans une composition de coloration capillaire, caractérisé en ce qu'il consiste à appliquer en prétraitement sur le cuir chevelu et sur les cheveux, avant un processus de coloration des cheveux utilisant la composition de coloration capillaire, une composition anti-pénétrante de prétraitement capillaire selon l'invention.

Généralement, la durée d'application de la composition anti-pénétrante selon l'invention sur le cuir chevelu et sur les cheveux varie de cinq secondes à une heure, de préférence de 1 à 10 minutes.

Généralement, les colorants d'oxydation sont tous des composés ou mélanges de composés qui, en présence d'un oxydant, par exemple l'oxygène de l'air ou l'eau oxygénée, s'oxydent pour donner un composé ou un mélange de composés colorés.

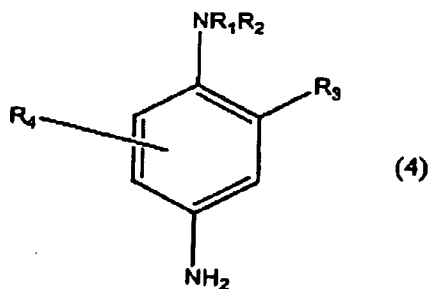
5 Les colorants d'oxydation sont généralement choisis parmi les bases d'oxydation, les coupleurs, les orthodiphénols et leurs mélanges.

Les bases d'oxydation, de type para ou ortho, sont des composés qui ne sont pas des colorants en eux-mêmes, mais forment un colorant par un processus de condensation oxydative, soit sur eux-mêmes, soit en présence d'un coupleur ou modificateur. Ils comportent des groupements fonctionnels, soit deux groupements amino, soit un groupement amino et un groupement hydroxy en position para ou ortho l'un par rapport à l'autre.

10 La nature de ces bases d'oxydation n'est pas critique. Elles peuvent notamment être choisies parmi les ortho- et para-phénylènediamines, les bases doubles, les ortho- et para-aminophénols, les bases hétérocycliques ainsi que les sels d'addition de tous ces composés avec un acide.

A titre de paraphénylènediamines, on peut notamment citer les paraphénylènediamines de formule chimique (4) suivante et leurs sels d'addition avec un acide :

20



dans laquelle :

- 25 • R₁ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, alcoxy(C₁-C₄)alkyle(C₁-C₄), alkyle en C₁-C₄ substitué par un groupement azoté, phényle ou 4'-aminophényle ;

- R₂ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄ ou polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, alcoxy(C₁-C₄)alkyle(C₁-C₄) ou alkyle en C₁-C₄ substitué par un groupement azoté ;
- R₃ représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel qu'un atome de chlore, un radical alkyle en C₁-C₄, sulfo, carboxy, monohydroxyalkyle en C₁-C₄ ou hydroxyalcoxy en C₁-C₄, acétylaminoalcoxy en C₁-C₄, mésylaminoalcoxy en C₁-C₄ ou carbamoylaminoalcoxy en C₁-C₄ ;
- R₄ représente un atome d'hydrogène, d'halogène ou un radical alkyle en C₁-C₄ ;
- 10 • R₁ et R₂ peuvent également former avec l'atome d'azote qui les porte un hétérocycle azoté à 5 ou 6 chaînons éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements alkyle, hydroxy ou uréido.

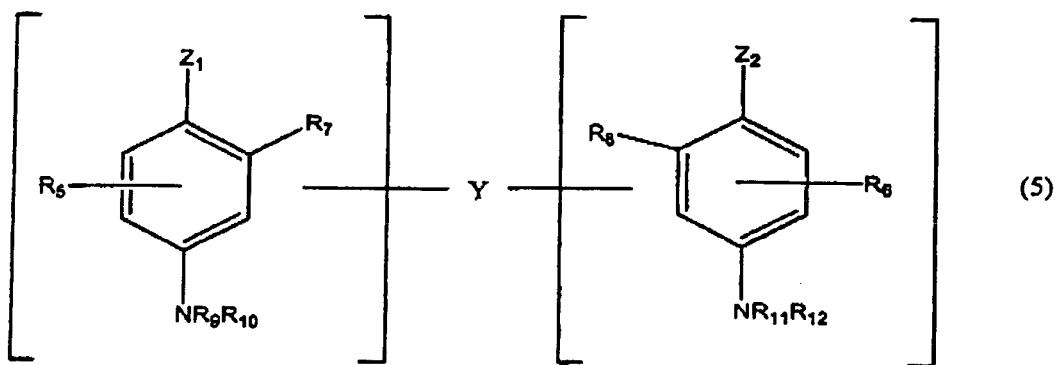
Parmi les groupements azotés de la formule (4) ci-dessus, on peut citer notamment les radicaux amino, monoalkyl(C₁-C₄)amino, dialkyl(C₁-C₄)amino, trialkyl(C₁-C₄)amino, monohydroxyalkyl(C₁-C₄)amino, imidazolinum et ammonium.

Parmi les paraphénylènediamines de formule (4) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-chloro-paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl-paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl-paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl-paraphénylènediamine, la 2,5-diméthyl-paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl-paraphénylènediamine, la N,N-diéthyl-paraphénylènediamine, la N,N-dipropyl-paraphénylènediamine, la 4-amino-N,N-diéthyl-3-méthyl-aniline, la N,N-bis-(β-hydroxyéthyl)-paraphénylènediamine, la 4-N,N-bis-(β-hydroxyéthyl)amino-2-méthyl-aniline, la 4-N,N-bis-(β-hydroxyéthyl)-amino 2-chloro-aniline, la 2-β-hydroxyéthyl-paraphénylènediamine, la 2-fluoro-paraphénylènediamine, la 2-isopropyl-paraphénylènediamine, la N-(β-hydroxypropyl)-paraphénylènediamine, la 2-hydroxyméthyl-paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl-3-méthyl-paraphénylènediamine, la N,N-(éthyl,β-hydroxyéthyl)-paraphénylènediamine, la N-(β,γ-dihydroxypropyl)-paraphénylènediamine, la N-(4'-aminophényl)-paraphénylènediamine, la N-phényl-paraphénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthoxy-paraphénylènediamine, la 2-β-acétylaminoéthoxy-paraphénylènediamine, la N-(β-méthoxyéthyl)-paraphénylènediamine, 2-méthyl-1-N-β-hydroxyéthyl-paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les paraphénylènediamines de formule (4) ci-dessus, on préfère tout particulièrement la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-isopropyl-paraphénylène diamine, la 2-β-hydroxyéthyl-paraphénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthoxy-paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl-paraphénylène-diamine, la 2,6-diéthyl-paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl-paraphénylènediamine, la N,N-bis-(β-hydroxyéthyl)-paraphénylènediamine, la 2-chloro-paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Selon l'invention, on entend par bases doubles, les composés comportant au moins deux noyaux aromatiques sur lesquels sont portés des groupements amino et/ou hydroxyle.

Parmi les bases doubles utilisables à titre de bases d'oxydation dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut notamment citer les composés répondant à la formule (5) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



20

dans laquelle :

- Z_1 et Z_2 , identiques ou différents, représentent un radical hydroxyle ou $-NH_2$ pouvant être substitué par un radical alkyle en C_1-C_4 ou par un bras de liaison Y ;
- le bras de liaison Y représente une chaîne alkylène comportant de 1 à 14 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée pouvant être interrompue ou terminée par un ou plusieurs groupements azotés et/ou par un ou plusieurs hétéroatomes tels que des atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote, et

25

éventuellement substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ou alcoxy en C_1-C_6 ;

- R_5 et R_6 représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , monohydroxyalkyle en C_1-C_4 , polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 , aminoalkyle en C_1-C_4 ou un bras de liaison Y ;

• R_7 , R_8 , R_9 , R_{10} , R_{11} et R_{12} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un bras de liaison Y ou un radical alkyle en C_1-C_4 ;

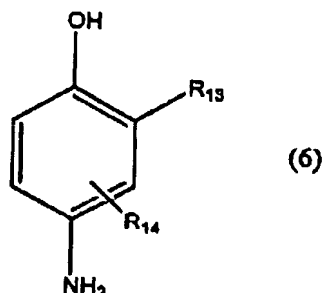
étant entendu que les composés de formule (5) ne comportent qu'un seul bras de liaison Y par molécule.

- 10 Parmi les groupements azotés de la formule (5) ci-dessus, on peut citer notamment les radicaux amino, monoalkyl(C_1-C_4)amino, dialkyl(C_1-C_4)amino, trialkyl(C_1-C_4)amino, monohydroxyalkyl(C_1-C_4)amino, imidazolinium et ammonium.

- 15 Parmi les bases doubles de formules (5) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthyl-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, le 1,8-bis-(2,5-diaminophénoxy)-3,5-dioxaoctane, et leurs sels d'addition avec un acide.

- 20 Parmi ces bases doubles de formule (5), le N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, le 1,8-bis-(2,5-diaminophénoxy)-3,5-dioxaoctane ou l'un de leurs sels d'addition avec un acide sont particulièrement préférés.

25 Parmi les para-aminophénols, on peut notamment citer les para-aminophénols répondant à la formule (6) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



5 dans laquelle :

- R_{13} représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel que le fluor, un radical alkyle en C_1-C_4 , monohydroxyalkyle en C_1-C_4 , alcoxy(C_1-C_4)alkyle(C_1-C_4) ou aminoalkyle en C_1-C_4 , ou hydroxyalkyl(C_1-C_4)aminoalkyle en C_1-C_4 , et
- 10 • R_{14} représente un atome d'hydrogène ou un atome d'halogène tel que le fluor, un radical alkyle en C_1-C_4 , monohydroxyalkyle en C_1-C_4 , polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 , aminoalkyle en C_1-C_4 , cyanoalkyle en C_1-C_4 ou alcoxy(C_1-C_4)alkyle(C_1-C_4).

15 Parmi les para-aminophénols de formule (6) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le para-aminophénol, le 4-amino-3-méthyl-phénol, le 4-amino-3-fluoro-phénol, le 4-amino-3-hydroxyméthyl-phénol, le 4-amino-2-méthyl-phénol, le 4-amino-2-hydroxyméthyl-phénol, le 4-amino-2-méthoxyméthyl-phénol, le 4-amino-2-aminométhyl-phénol, le 4-amino-2-(β -hydroxyéthyl-aminométhyl)-phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

20 Les ortho-aminophénols utilisables à titre de bases d'oxydation dans le cadre de la présente invention, sont notamment choisis parmi le 2-amino-phénol, le 2-amino-1-hydroxy-5-méthyl-benzène, le 2-amino-1-hydroxy-6-méthyl-benzène, le 5-acétamido-2-amino-phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

25 Parmi les bases hétérocycliques utilisables à titre de bases d'oxydation dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut plus particulièrement citer les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques, les dérivés pyrazoliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés pyridiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets GB-1026978 et GB-1153196, comme la 2,5-diamino-pyridine, la 2-(4-méthoxyphényl)amino-3-amino-pyridine, la 2,3-diamino-6-méthoxy-pyridine, la 2-(β -méthoxyéthyl)amino-3-amino-6-méthoxy pyridine, la 3,4-diamino-pyridine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés pyrimidiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets allemand DE-2359399 ou japonais JP 88-169571 et JP-9110659 ou demandes de brevet WO 96/15765, comme la 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine, la 4-hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidine, la 2-hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidine, la 2,4-dihydroxy-5,6-diaminopyrimidine, la 2,5,6-triaminopyrimidine, et les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques tels ceux mentionnés dans la demande de brevet FR-A-2 750 048 et parmi lesquels on peut citer la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine; la 2,5-diméthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine; la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine; la 2,7-diméthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine; le 3-amino-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol; le 3-amino-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-5-ol; le 2-(3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamino)-éthanol; le 2-(7-amino-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamino)-éthanol; le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol; le 2-[(7-amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol; la 5,6-diméthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine; la 2,6-diméthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine; la 2,5,N7,N7-tetraméthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine; la 3-amino-5-méthyl-7-imidazolylpropylamino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine; et leurs sels d'addition et leurs formes tautomères, lorsqu'il existe un équilibre tautomérique et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés pyrazoliques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits dans les brevets DE-3843892, DE-4133957 et demandes de brevet WO 94/08969, WO 94/08970, FR-A-2 733 749 et DE-19543988 comme le 4,5-diamino-1-méthyl-pyrazole, le 3,4-diamino-pyrazole, le 4,5-diamino-1-(4'-chlorobenzyl)-pyrazole, le 4,5-diamino 1,3-diméthyl-pyrazole, le 4,5-diamino-3-méthyl-1-phényl pyrazole, le 4,5-diamino 1-méthyl-3-phényl-pyrazole, le 4-amino-1,3-diméthyl-5-hydrazino-pyrazole, le 1-benzyl-4,5-diamino-3-méthyl-pyrazole, le 4,5-diamino-3-tert-butyl-1-méthyl pyrazole, le

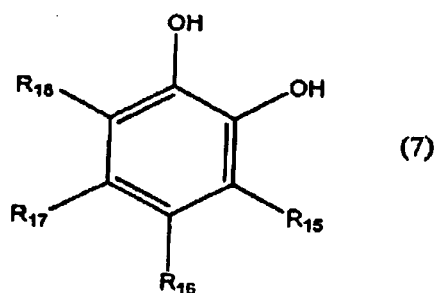
4,5-diamino-1-tert-butyl-3-méthyl-pyrazole, le 4,5-diamino-1-(β -hydroxyéthyl)-3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino-1-(β -hydroxyéthyl)-pyrazole, le 4,5-diamino-1-éthyl-3-méthyl-pyrazole, le 4,5-diamino-1-éthyl-3-(4'-méthoxyphényl)-pyrazole, le 4,5-diamino-1-éthyl-3-hydroxyméthyl-pyrazole, le
 5 4,5-diamino-3-hydroxyméthyl-1-méthyl-pyrazole, le 4,5-diamino-3-hydroxyméthyl-1-isopropyl-pyrazole, le 4,5-diamino-3-méthyl-1-isopropyl-pyrazole, le 4-amino-5-(2'-aminoéthyl)amino-1,3-diméthyl-pyrazole, le 3,4,5-triamino-pyrazole, le 1-méthyl-3,4,5-triamino-pyrazole, le 3,5-diamino-1-méthyl-4-méthylamino-pyrazole, le 3,5-diamino-4-(β -hydroxyéthyl)amino-1-
 10 méthyl-pyrazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

Selon la présente invention, les bases d'oxydation représentent de préférence de 0,0005 à 12% en poids environ du poids total de la composition et encore plus préférentiellement de 0,005 à 8% en poids environ de ce poids.

15 Une autre classe de colorants d'oxydation est constituée par les orthodiphénols. Ce sont des composés comportant au moins un cycle aromatique dont au moins deux carbones consécutifs portent un groupe hydroxyle. De préférence, le cycle aromatique est un cycle benzénique ou un cycle aromatique condensé.

20 Le cycle aromatique peut être un cycle aromatique condensé contenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes, tel que le naphthalène, le tétrahydronaphtalène, l'indane, l'indène, l'anthracène, le phénanthrène, l'indole, l'isoindole, l'indoline, l'isoindoline, le benzofuranne, le dihydrobenzofuranne, le chromane, l'isochromane, le chromène,
 25 l'isochromène, la quinoléine, la tétrahydroquinoléine et l'isoquinoléine.

Les colorants d'oxydation orthodiphénols préférés peuvent être représentés par la formule (7) :



dans laquelle les substituants R_{15} à R_{18} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical halogène, hydroxyle, carboxyle, carboxylate d'alkyle, amino éventuellement substitué, alkyle linéaire ou ramifié éventuellement substitué, alcényle linéaire ou ramifié éventuellement substitué, cycloalkyle éventuellement substitué, alcoxy, alcoxyalkyle, alcoxyaryle, le groupe aryle pouvant être éventuellement substitué, aryle, aryle substitué, un radical hétérocyclique éventuellement substitué, un radical contenant un ou plusieurs atomes de silicium, où deux des substituants R_{15} à R_{18} forment conjointement un cycle saturé ou insaturé contenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes et éventuellement condensé avec un ou plusieurs cycles saturés ou insaturés contenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes.

Les cycles saturés ou insaturés, éventuellement condensés, peuvent être aussi éventuellement substitués.

Les radicaux alkyles sont généralement les radicaux alkyles en C_2 - C_{10} , de préférence les radicaux alkyles en C_1 - C_6 , tels que méthyle, éthyle, propyle, butyle, pentyle et hexyle.

Les radicaux alcoxy sont en général les radicaux alcoxy en C_1 - C_{20} , tels que méthoxy, éthoxy, propoxy et butoxy.

Les radicaux alcoxy alkyles sont de préférence les radicaux alcoxy (C_1 - C_{20}) alkyle (C_1 - C_{20}), tels que méthoxyméthyle, éthoxyméthyle, méthoxyéthyle, éthoxyéthyle, etc.

Les radicaux cycloalkyles sont en général les radicaux cycloalkyles en C_4 - C_8 , de préférence les radicaux cyclopentyle et cyclohexyle. Les radicaux cycloalkyles peuvent être des radicaux cycloalkyles substitués, en particulier par des groupes alkyles, alcoxy, acide carboxylique, hydroxyle, amine et cétone.

Les radicaux alcényles sont de préférence des radicaux en C_2 - C_{20} , tels que éthylène, propylène, butylène, pentylène, méthyl-2-propylène et décylène.

Les radicaux contenant un ou plusieurs atomes de silicium sont de préférence des radicaux polydiméthylsiloxane, polydiphénylsiloxane, polydiméthylphénylsiloxane, stéaroyldiméthicone.

Les radicaux hétérocycliques sont en général des radicaux comprenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S, de préférence O ou N, éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes alkyles, alcoxy, acide carboxylique, hydroxyle, amine ou cétone.

5 Parmi les radicaux hétérocycliques préférés, on peut citer les groupes furyle, pyrannyle, pyrrolyle, imidazolyle, pyrazolyle, pyridyle, thiényle.

De préférence encore, les groupes hétérocycliques sont des groupes condensés tels que des groupes benzofurannyle, chroményle, xanthényle, indolyle, isoindolyle, quinolyle, isoquinolyle, chromannyle, isochromannyle, 10 indolinyle, isoindolinyle, coumarinyle, isocoumarinyle, ces groupes pouvant être substitués, en particulier par un ou plusieurs groupes OH.

Les colorants orthodiphénols préférés sont :

- les flavanols comme la catéchine et le gallate d'épichatéchine,
- les flavonols comme la quercétine,
- 15 - les anthocyanidines comme la péonidine,
- les anthocyanines, par exemple l'œnine,
- les hydroxybenzoates, par exemple l'acide gallique,
- les flavones comme la lutéoline,
- les iridoïdes comme l'oleuropéine,
- 20 ces produits pouvant être osylés (par exemple glucosylés) et /ou sous forme d'oligomères (procyanidines) ;
- les hydroxystilbènes, par exemple le tétrahydroxy-3,3',4,5'-stilbène, éventuellement osylés (par exemple glucosylés) ;
- la 3,4-dihydroxyphénylalanine et ses dérivés ;
- 25 - la 2,3-dihydroxyphénylalanine et ses dérivés ;
- la 4,5-dihydroxyphénylalanine et ses dérivés ;
- le 4,5-dihydroxyindole et ses dérivés ;
- le 5,6-dihydroxyindole et ses dérivés ;
- le 6,7-dihydroxyindole et ses dérivés ;
- 30 - le 2,3-dihydroxyindole et ses dérivés ;
- les dihydroxycinnamates tels que l'acide caféique et l'acide chlorogénique ;
- les hydroxycoumarines ;
- les hydroxyisocoumarines ;
- 35 - les hydroxycoumarones;

- les hydroxyisocoumarones;
- les hydroxychalcones ;
- les hydroxychromones ;
- les anthocyanes ;
- 5 - les quinones ;
- les hydroxyxanthones ; et
- les mélanges de ceux-ci.

Lorsque les colorants présentent des formes D et L, les deux formes peuvent être utilisées dans les compositions selon l'invention.

10 Les orthodiphénols particulièrement préférés sont le 5,6-dihydroxyindole et l'acide 5,6-dihydroxyindole carboxylique.

Les orthodiphénols tels que définis précédemment peuvent être contenus dans des extraits de plantes, fruits, agrumes, légumes et des mélanges de ces extraits.

15 Parmi les extraits de plantes, on peut citer les extraits de rose et de thé.

Parmi les extraits de fruits, on peut citer les extraits de pomme, d'raisin (en particulier de pépins de raisin) et de banane.

20 Parmi les extraits de légumes, on peut citer l'extrait de pomme de terre.

On peut également utiliser des mélanges d'extraits de plantes et/ou de fruits tels que des mélanges d'extraits de pomme et de thé et des mélanges d'extraits de raisin et de pomme.

25 Suivant les parties de fruits utilisés, par exemple pulpe ou pépins de raisin, la coloration obtenue est différente.

Les orthodiphénols peuvent être utilisés conjointement avec les bases d'oxydation.

Une autre classe de colorants d'oxydation est constituée par les coupleurs.

30 Les coupleurs peuvent être choisis parmi ceux classiquement utilisés en teinture d'oxydation et notamment parmi les méta-aminophénols, les méta-phénylènediamines, les métadiphénols, les naphthols et les coupleurs hétérocycliques tels que par exemple les dérivés indoliques, les dérivés indoliniques, le sésamol et ses dérivés, les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrazolotriazoles, les pyrazolones, les indazoles, les benzimidazoles, les

35

benzothiazoles, les benzoxazoles, les 1,3-benzodioxoles, les quinolines et leurs sels d'addition avec un acide, ces composés étant différents des composés orthodihydroxylés de l'invention.

Ces coupleurs sont plus particulièrement choisis parmi le 2,4-diamino
 5 1-(β -hydroxyéthoxy) benzène, le 2-méthyl 5-amino phénol, le 5-N-(β -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 3-amino phénol, le 1,3-dihydroxy benzène, le 1,3-dihydroxy 2-méthyl benzène, le 4-chloro 1,3-dihydroxy benzène, le 2-amino 4-(β -hydroxyéthylamino) 1-méthoxy benzène, le 1,3-diamino benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, le sésamol, le 1-
 10 amino 2-méthoxy 4,5-méthylènedioxy benzène, l' α -naphtol, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl indole, la 6-hydroxy indoline, la 2,6-dihydroxy 4-méthyl pyridine, le 1-H 3-méthyl pyrazole 5-one, le 1-phényl 3-méthyl pyrazole 5-one, la 2-amino 3-hydroxypyridine, le 3,6-diméthyl-pyrazolo-[3,2-c]-1,2,4-triazole, le 2,6-diméthyl-pyrazolo-[1,5-b]-
 15 1,2,4-triazole et leurs sels d'addition avec un acide.

Généralement le ou les coupleurs représentent de préférence de 0,0001 à 15% en poids environ du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi et encore plus préférentiellement de 0,001 à 10% environ.

Les bases d'oxydation et les coupleurs constituent des colorants
 20 d'oxydation. Les sels d'addition avec un acide de ces colorants d'oxydation sont notamment choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates et les tartrates, les lactates et les acétates.

La quantité de colorants d'oxydation dans la composition de coloration doit être suffisante pour obtenir une coloration visible. Cette quantité peut
 25 varier dans de larges mesures en fonction de la nature du colorant d'oxydation et de l'intensité voulue pour la coloration.

En général, on obtiendra une coloration convenable lorsque la quantité de colorant est telle que la teneur en colorant dans la composition de coloration finale est d'au moins 0,1 micromole, de préférence d'au moins
 30 1 micromole par millilitre de composition finale.

Typiquement, la quantité de colorant d'oxydation dans la composition de coloration varie de 1 mM à 10 mM par litre et généralement de l'ordre de 5 mM par litre.

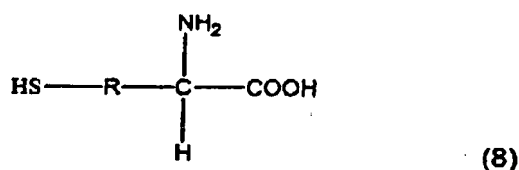
En faisant varier la nature des différents colorants d'oxydation et leurs proportions dans la composition, on peut faire varier la couleur de la composition de coloration finale. On obtient ainsi une palette de couleurs.

Les compositions de coloration capillaire peuvent, outre les colorants d'oxydation, renfermer un ou plusieurs colorants directs, notamment pour modifier les nuances en les enrichissant de reflets. Ces colorants directs peuvent notamment alors être choisis parmi les colorants nitrés, azoïques ou anthraquinoniques, neutres, cationiques ou anioniques dans la proportion pondérale d'environ 0,001 à 20% et de préférence de 0,01 à 10% du poids total de la composition.

Les compositions de coloration capillaire peuvent également contenir une quantité effective d'au moins un acide aminé en particulier comportant au moins un groupe thiol (SH) et de préférence un seul groupe thiol, ces acides aminés pouvant être sous la forme de chlorhydrates et/ou au moins une protéine, en particulier un peptide.

Les acides aminés préférés selon l'invention sont les acides aminés qui contiennent une fonction amine en position α par rapport à une fonction acide carboxylique.

Les acides aminés préférés peuvent être représentés par la formule



dans laquelle -R est un radical hydrocarboné divalent, linéaire ou ramifié, par exemple en $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, de préférence en $\text{C}_1\text{-C}_6$, tel qu'un radical méthylène, éthylène, butylène, éthylidène, propylidène, un radical cyclique saturé divalent, éventuellement substitué, par exemple en $\text{C}_4\text{-C}_8$, un groupe aromatique divalent, éventuellement substitué, tel qu'un radical phénylène, tolylène, xylylène.

Parmi les acides aminés préférés pour les compositions de l'invention, on peut citer la cystéine et ses dérivés, en particulier la L-cystéine et le chlorhydrate de L-cystéine.

Parmi les protéines, on peut citer le glutathion et ses dérivés et la protéine de soja.

Les proportions relatives d'acide aminé et/ou de protéine et de colorant d'oxydation dans les compositions de l'invention peuvent varier dans de larges mesures en fonction de la coloration voulue. Généralement, le rapport molaire acide aminé/colorant d'oxydation variera de 0,001 à 50, de préférence de 0,01 à 5, et mieux de 0,05 à 2,5.

En général, la teneur en acide aminé à groupe thiol dans la composition finale est d'au moins 0,01 micromole par millilitre, de préférence au moins 0,1 micromole/ml.

En faisant varier la nature des précurseurs de colorant et des acides aminés de la composition et la proportion relative d'acide aminé et de précurseur de colorant, on peut obtenir toute une palette de teintes.

Les compositions selon l'invention peuvent en outre comprendre une ou plusieurs enzymes.

L'enzyme ou les enzymes présentes dans les compositions selon l'invention peuvent être toutes enzymes présentant une activité propigmentation.

L'activité propigmentation peut se définir comme l'activité enzymatique qui catalyse l'oxydation d'un substrat pour conduire à la formation de pigments.

Les enzymes peuvent notamment être choisis parmi les pyranose oxydases, les glucose oxydases, les glycérol oxydases, les lactate oxydases, les pyruvate oxydases, les uricases, les choline oxydases, les sarcosine oxydases, les bilirubines oxydases, les laccases, les tyrosinases, les peroxydases, les catalases, les superoxydesdimutases et leurs mélanges, ou parmi des extraits végétaux ou animaux contenant des enzymes précitées, en présence éventuelle d'un donneur (ou substrat) nécessaire au fonctionnement desdites enzymes tel que par exemple la L-tyrosine ou la L-DOPA.

Les enzymes utilisées selon l'invention peuvent être d'origine animale, microbiologique (bactérienne, fongique ou virale) ou synthétique (obtenue par synthèse chimique ou biotechnologique).

La ou les enzymes peuvent être utilisées sous forme cristalline pure ou sous une forme diluée dans un diluant inerte pour ladite enzyme.

A titre d'exemple d'uricases, on peut notamment citer l'uricase extraite de foie de sanglier, l'uricase d'*Arthrobacter globiformis*, ainsi que l'uricase

d'*Aspergillus flavus*.

A titre d'exemple de sources de choline oxydase, on peut notamment citer le foie de rat, les bactéries telles que *Arthrobacter globiformis*, *Achromobacter cholinophagum* ou *Alcaligenes*, et les champignons tels que
5 *Cylindrocarpon didymum*.

A titre d'exemple de sources de sarcosine oxydase, on peut notamment citer les bactéries telles que *Arthrobacter* et en particulier *Arthrobacter ureafaciens* et *Arthrobacter globiformis*, *Streptomyces*, *Bacillus*, *Pseudomonas*, *Corynebacterium* ou *Alcaligenes* tels que par exemple
10 *Alcaligenes denitrificans*, et les champignons tels que *Cylindrocarpon didymum*.

A titre d'exemple de sources de bilirubine oxydase, on peut notamment citer la muqueuse intestinale et le foie de rat, les bactéries telles que *Myrothecium verucania*, *Myrothecium cinctum*, et *Myrothecium roridum*.

15 Parmi les laccases d'origine végétale utilisables selon l'invention, on peut citer les laccases produites par des végétaux effectuant la synthèse chlorophyllienne telles que celles indiquées dans la demande de brevet FR-A-2.694.018.

On peut notamment citer les laccases extraites d'Anacardiacees, de
20 Podocarpacees, de *Rosmarinus off.*, de *Solanum tuberosum*, d'*iris sp.*, de *Coffea sp.*, de *Daucus carota*, de *Vinca minor*, de *Persea americana*, de *Catharethus roseus*, de *Musa sp.*, de *Malus pumila*, de *Ginkgo biloba*, et de *Monotropa hypopithys* (sucepin).

Parmi les laccases d'origine microbienne (notamment fongique), ou
25 obtenues par biotechnologie utilisables selon l'invention, on peut citer les laccases de *Polyporus versicolor*, de *Rhizoctonia praticola* et de *Rhus vernicifera* telles que décrites par exemple dans les demandes de brevet FR-A-2.112.549 et EP-A-504.005 ; les laccases décrites dans les demandes de brevet WO95/07988, WO95/33836, WO95/33837, WO96/00290,
30 WO97/19998 et WO97/19999, dont le contenu fait partie intégrante de la présente description comme par exemple les laccases de *Scytalidium*, de *Polyporus pinsitus*, de *Myceliophthora thermophila*, de *Rhizoctonia solani*, de *Pyricularia oryzae*, et leurs variantes.

On choisira plus préférentiellement les laccases d'origine microbienne
35 ou celles obtenues par biotechnologie.

Dans une forme de réalisation particulièrement préférée de l'invention, l'enzyme utilisée correspond à la tyrosinase (nomenclature EC 1.14.18.1). Par tyrosinase, il faut entendre dans la présente invention toute enzyme présentant une activité tyrosinase, cette enzyme pouvant présenter d'autres
5 activités enzymatiques. L'activité tyrosinase peut se définir comme l'activité enzymatique qui catalyse l'oxydation de la tyrosine pour conduire à la formation du précurseur de mélanine : la Dopaquinone.

A titre d'exemple de sources de tyrosinase, on peut notamment citer la pomme de terre, les champignons, les micro-organismes tels que
10 *Neurospora crassa*, etc.

La quantité d'enzyme présente dans la composition finale peut varier largement mais est généralement de $5 \cdot 10^{-3}$ à 5 mg, de préférence $5 \cdot 10^{-2}$ à 0,5 mg par millilitre de composition finale.

Les compositions de coloration peuvent également contenir d'autres
15 adjuvants cosmétiquement acceptables, tels que par exemple des agents tensioactifs, des agents épaississants, des agents de pénétration, des parfums, des tampons, et divers adjuvants usuels comme des filtres UV, des cires, des silicones volatiles ou non, cycliques ou linéaires ou ramifiées, organomodifiées (notamment par des groupements amines) ou non, des
20 conservateurs, des céramides, des pseudocéramides, des huiles végétales, minérales ou de synthèse, les vitamines ou provitamines comme le panthénol, des opacifiants, des agents réducteurs, des émulsionnants, des conservateurs, des charges, des filtres solaires, des protéines, des polymères fixants anioniques, non ioniques, cationiques ou amphotères, des
25 agents hydratants, des émoullients, des agents adoucissants, des agents anti-mousse, des agents antiperspirants, des agents anti-radicaux libres, des polymères fixants ou non, des bactéricides, des séquestrants, des anti-pelliculaires, des anti-oxydants, des agents alcalinisants, des polyols, et tout autre additif classiquement utilisé dans les compositions cosmétiques
30 destinées à être appliquées sur les cheveux.

Les agents tensio-actifs peuvent être choisis parmi les agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères ou leurs mélanges, et de préférence parmi les tensio-actifs non ioniques.

Parmi ces agents tensio-actifs, on peut citer les
35 alkylbenzènesulfonates, les alkylnaphtalènesulfonates, les sulfates, les

éthers sulfates et les sulfonates d'alcools gras, les sels d'ammonium quaternaires, tels que le bromure de triméthylcétylammonium, le bromure de cétypyridinium; les éthanolamides d'acides gras éventuellement oxyéthylénés; les acides, les alcools ou les amines polyoxyéthylénés, les
5 alcools polyglycérolés, les alkylphénols polyoxyéthylénés ou polyglycérolés, ainsi que les alkylsulfates polyoxyéthylénés.

Les agents épaississants que l'on peut ajouter dans les compositions de coloration peuvent être choisis parmi l'alginate de sodium, la gomme arabique, les dérivés de cellulose, les polymères d'acide acrylique, la gomme
10 de xanthane. On peut également utiliser les agents épaississants minéraux tels que la bentonite.

Les filtres UV organiques peuvent être notamment choisis parmi les dérivés cinnamiques ; les dérivés de dibenzoylméthane ; les dérivés salicyliques, les dérivés du camphre ; les dérivés de triazine tels que ceux
15 décrits dans les demandes de brevet US 4,367,390, EP-0.863.145, EP-0.517.104, EP-0.570.838, EP-0.796.851, EP-0.775.698, EP-0.878.469 , EP-0.933.376 et EP-0.893.119 ; les dérivés de la benzophénone ; les dérivés de β,β' -diphénylacrylate, les dérivés de benzimidazole ; les dérivés bis-benzoazole tels que ceux décrits dans les brevets EP-0.669.323 et US
20 2,463,264 ; les dérivés de méthylène bis-(hydroxyphénylbenzotriazole) tels que ceux décrits dans les demandes US 5,237,071, US 5,166,355, GB-2303549, DE-19726184 et EP-0.893.119 ; les dérivés de l'acide p-aminobenzoïque ; les dimères dérivés d' α -alkylstyrène tels que décrits dans la demande de brevet DE-19855649 ; les polymères hydrocarbonés filtres et
25 les silicones filtres tels que ceux décrits notamment dans la demande WO 93/04665. On peut aussi utiliser des pigments ou bien encore des nanopigments (taille moyenne des particules primaires: généralement entre 5 nm et 100 nm, de préférence entre 10 nm et 50 nm) d'oxydes métalliques enrobés ou non comme par exemple des nanopigments d'oxyde de titane
30 (amorphe ou cristallisé sous forme rutil et/ou anatase), de fer, de zinc, de zirconium ou de cérium qui sont tous des agents photoprotecteurs UV bien connus en soi. Des agents d'enrobage classiques sont par ailleurs l'alumine et/ou le stéarate d'aluminium. De tels nanopigments d'oxydes métalliques, enrobés ou non enrobés, sont en particulier décrits dans les demandes de
35 brevets EP-0.518.772 et EP-0.518.773.

Les compositions de coloration utilisables selon l'invention peuvent également comprendre une quantité effective d'au moins un colorant d'oxydation et une quantité effective d'un système limitant le passage transcutané du colorant d'oxydation comprenant un premier constituant
 5 choisi parmi les sels et oxydes de Mn(II) et/ou Zn(II) et un second constituant choisi parmi les hydrogénocarbonates alcalins, les hydrogénocarbonates alcalino-terreux et leurs mélanges, les proportions du premier constituant et du second constituant étant telles que :

10

$$\frac{[Mn(II)]}{[HCO_3]} \leq 1 \text{ avec } [Mn(II)] \neq 0$$

$$\frac{[Zn(II)]}{[HCO_3]} \leq 1 \text{ avec } [Zn(II)] \neq 0$$

$$15 \quad \frac{[Mn(II)] + [Zn(II)]}{[HCO_3]} \leq 1 \text{ avec } [Mn(II)] \text{ et } [Zn(II)] \neq 0$$

où [Mn(II)], [Zn(II)] et [HCO₃] représentent respectivement les concentrations molaires en Mn(II), Zn(II) et HCO₃ dans la composition.

Généralement, le rapport $\frac{[Mn(II)]}{[HCO_3]}$ varie de 10⁻⁵ à 10⁻¹, de préférence de 10⁻³ à 10⁻² et mieux est de l'ordre de 5.10⁻³.

20 Dans le cas de Zn(II), le rapport $\frac{[Zn(II)]}{[HCO_3]}$ est en général d'un ordre de 10 à 100 fois supérieur au rapport dans le cas Mn(II).

Typiquement, ce rapport est de 10⁻⁴ ou plus, de préférence 10⁻³ ou plus, et de préférence de l'ordre de 5.10⁻¹.

Dans le cas d'un mélange de Mn(II) et Zn(II), le rapport varie
 25 généralement de 10⁻⁵ à 10⁻¹, de préférence 10⁻³ à 10⁻², ce rapport étant choisi plus élevé lorsque la proportion de Zn(II) dans le mélange s'accroît.

Généralement, la concentration molaire en Mn(II), Zn(II), ou Mn(II) + Zn(II) dans la composition finale varie de 10⁻³ à 10 mM/l, de préférence de 10⁻² à 1 mM/l.

Lorsqu'on utilise seulement un ou plusieurs sels ou oxydes de Mn(II), la concentration molaire en Mn(II) dans la composition finale est typiquement de 10^{-3} à 10^{-1} mM/l, de préférence 10^{-2} à 10^{-1} mM/l.

De préférence, lorsqu'on utilise uniquement un ou plusieurs sels ou oxydes de Zn(II), la concentration en Zn(II) dans la composition finale est d
5 $5 \cdot 10^{-2}$ à 10 mM/l, mieux de $5 \cdot 10^{-1}$ à 1 mM/l.

Parmi les sels de Mn(II) et Zn(II) convenant pour la présente invention, on peut citer les chlorure, fluorure, iodure, sulfate, phosphate, nitrate et perchlorate, les sels d'acides carboxyliques et leurs mélanges.

10 A titre d'exemple, on peut citer le chlorure de manganèse, le carbonate de manganèse (par exemple rhodochrosite), le difluorure de Mn(II), l'acétate de Mn(II) tétra hydraté, le lactate de Mn(II) tri hydraté, le phosphate de Mn(II), l'iodure de Mn(II), le nitrate de Mn(II) tri hydraté, le bromure de Mn(II) et le perchlorate de Mn(II) tétra hydraté, et le sulfate de
15 Mn(II) mono hydraté.

Les sels particulièrement préférés sont $MnCl_2$ et $ZnCl_2$ et tout particulièrement $MnCl_2$.

Les sels d'acides carboxyliques incluent également des sels d'acides carboxyliques hydroxylés tels que le gluconate.

20 Parmi les hydrogénocarbonates alcalins et alcalino-terreux, on peut citer les hydrogénocarbonates de Na, K, Mg, Ca et leurs mélanges, préférentiellement l'hydrogénocarbonate de Na.

De préférence, les compositions selon l'invention sont exemptes d'agents de chélation des sels de Mn(II) et/ou Zn(II) utilisés, car ces agents
25 tendent à inhiber l'oxydation des colorants.

Les exemples suivants illustrent la présente invention.

EXEMPLES

30 On a réalisé des essais de coloration de soies d'oreille de porc, sur lesquelles on a appliqué en prétraitement (sous condition d'usage) différentes compositions contenant chacune au moins un polymère oxyéthyléné et/ou oxypropyléné, puis une teinture à base de para-phénylène diamine (PPD).

Ces essais ont été réalisés *ex vivo* sur une oreille de porc (d'origine abattoir), car celle-ci représente un modèle de peau proche du cuir chevelu et possède en plus des soies qui représentent les cheveux.

5 Les oreilles de porc ont été montées dans des cellules de diffusion en mode statique. Avant montage de la peau, les soies ont été coupées à une longueur de 5mm.

La PPD a été formulée dans un support commercialisé par L'OREAL sous la dénomination Réctal®. Une teinture composée d'un mélange Réctal® contenant la PPD et 20 volumes d'eau oxygénée à un ratio de
10 volume 1 :1 a été préparée juste avant l'application.

Ces essais ont pour but d'évaluer la capacité des polymères oxyéthylénés et/ou oxypropylénés à limiter le passage transcutané de la PPD sans interférer avec le processus de coloration des soies.

15 A cet effet, on analyse donc, après application successive de la composition de prétraitement et de la teinture sur les cheveux et la peau, le taux d'absorption cutanée de la PPD, ainsi que le taux de PPD dans les soies (comme indice de l'effet du prétraitement sur le processus de coloration des soies).

Pour faciliter l'analyse, on utilise la PPD radiomarquée [¹⁴C]-PPD.
20 Les polymères suivants ont été testés seuls ou en mélange :

• Polymères utilisables selon l'invention :

- 25 - PEG 90 commercialisé par la société Fluka sous la dénomination commerciale Polyethylene glycol 4'000 de masse moléculaire moyenne variant de 3500 à 4500 g.mol⁻¹.
- PEG 20000 commercialisé par la société Fluka sous la dénomination commerciale Polyethylene glycol 20'000 de masse moléculaire moyenne variant de 16000 à 24000 g.mol⁻¹.
- 30 - Poloxamer 407 (nom CTFA) commercialisé par la société BASF sous la dénomination commerciale Lutrol F-127®,
- Copolymère de polyéthylène glycol comprenant huit groupements d'oxyde d'éthylène successifs et de dicyclohexylméthane diisocyanate distribué en France par la société Sederma, sous la
35 dénomination commerciale Polyolprépolymer-15® (ou PP-15®).

• Polymères testés à titre comparatif :

- 5 - PEG-6 commercialisé par la société Fluka sous la dénomination commerciale Polyethylene glycol 300, de masse moléculaire moyenne variant de 285 à 315 g.mol⁻¹,
- PEG-45 commercialisé par la société Aldrich sous la dénomination commerciale Polyethylene glycol 2'000, de masse moléculaire moyenne variant de 1900 à 2200 g.mol⁻¹,
- 10 - PEG-795 commercialisé par la société Fluka sous la dénomination commerciale Polyethylene glycol 35'000, de masse moléculaire moyenne d'environ 35000 g.mol⁻¹,
- Poloxamer 188 (nom CTFA) commercialisé par la société BASF sous la dénomination commerciale Lutrol F-68®,
- 15 - Copolymère de polypropylène glycol comprenant douze groupements d'oxyde d'éthylène successifs et de dicyclohexylméthane diisocyanate distribué en France par la société Sederma, sous la dénomination commerciale Polyolprépolymer-2® (ou PP-2®).
- 20

Réalisation des essais

On réalise des compositions de prétraitement capillaire à base d'au moins un polymère oxyéthyléné et/ou oxypropyléné en solubilisant le (ou les) polymère(s) dans de l'éthanol (70% vol).

25 On applique alors sur les oreilles de porc, les compositions de prétraitement à raison de 20 mg/cm² pendant 10 minutes. Après séchage (un " film " polymérique s'étant alors formé), la teinture capillaire contenant de la [¹⁴C]-PPD formulée dans le support Récital® est ensuite appliquée pendant 30 minutes, suivie d'un lavage intensif simulant le shampoing après

30 coloration.

Après une période 24 heures suivant l'application de la teinture, on analyse le taux de [¹⁴C]-PPD et/ou de [¹⁴C]-dérivés dans le liquide récepteur ou dans la peau incluant les soies (5 soies, totalité des soies).

L'application de la teinture sans prétraitement a servi de contrôle.

On évalue alors les résultats du prétraitement capillaire en comparaison avec les résultats obtenus sans prétraitement, par la quantification de deux effets :

- l'effet anti-pénétration, qui évalue le taux d'absorption cutanée de la PPD et de ses dérivés, et
- l'effet soies, qui évalue le taux de pénétration de la PPD et de ses dérivés dans les soies.

L'effet soies est un indicateur de l'influence du prétraitement sur la pénétration d'un colorant d'oxydation dans les soies (ou les cheveux). On recherche donc un agent anti-pénétrant qui n'influence pas la pénétration d'un colorant dans les soies (ou les cheveux), c'est-à-dire qui n'interagit pas avec le processus de la coloration.

Il est donc intéressant que l'application de la composition de prétraitement capillaire avant le processus de coloration ait un effet anti-pénétration sans présenter d'effet soies.

L'effet soies, exprimé en pourcentage, correspond à la différence entre les quantités de [^{14}C]-PPD et/ou de [^{14}C]-dérivés retrouvées dans 5 soies après une coloration réalisée sans prétraitement (contrôle), et celles retrouvées après le même processus de coloration mais réalisé avec prétraitement.

Pour les deux effets (antipénétration et soies), un pourcentage négatif démontre une diminution du taux retrouvé dans le compartiment analysé, tandis qu'un pourcentage positif démontre une augmentation de ce taux.

L'effet anti-pénétration est considéré comme significatif, si, après un prétraitement, la quantité de [^{14}C]-PPD et/ou de [^{14}C]-dérivés retrouvée dans l'ensemble formé par le stratum corneum, l'épiderme malpighien, le derme et le liquide récepteur (ci-après désigné par « peau totale + LR ») a diminué de plus de 25 % par rapport au même processus de coloration sans prétraitement. L'effet antipénétration est considéré comme important si la quantité de [^{14}C]-PPD et/ou de [^{14}C]-dérivés dans l'ensemble « peau totale + LR » a diminué de plus de 50 % par rapport à la peau non traitée (contrôle).

Ainsi, on indiquera :

- par le signe " 0 ", les essais ne montrant pas d'effet antipénétration significatif,

- par le signe " - ", les essais montrant un effet pro-pénétrant, c' est-à-dire les essais pour lesquels le prétraitement a augmenté la quantité de [¹⁴C]- PPD et/ou de [¹⁴C]-dérivés retrouvée dans l'ensemble « peau totale + LR »,

5
- par le signe " + ", les essais montrant un effet antipénétration significatif, et
- par le signe " ++ ", ceux montrant un effet antipénétration important.

Le prétraitement est considéré comme non interférant avec le processus de la coloration, si la quantité de [¹⁴C]-PPD et/ou de [¹⁴C]-dérivés retrouvée dans 5 soies n'a pas été changée de ± 25 % par rapport au même processus de coloration sans prétraitement. L'effet soies est considéré comme significatif si, après traitement, la quantité de [¹⁴C]-PPD et/ou de [¹⁴C]-dérivés retrouvée dans 5 soies a augmenté ou diminué de plus de 25 % par rapport au même processus de coloration sans prétraitement. L'effet

10

soies est considéré comme important si, après traitement, la quantité de de [¹⁴C]-PPD et/ou de [¹⁴C]-dérivés retrouvée dans 5 soies a augmenté ou diminué de plus de 50 % par rapport au même processus de coloration sans prétraitement.

15

Le prétraitement est considéré comme empêchant la coloration de la soie, si, après traitement, la quantité de [¹⁴C]-PPD et/ou de [¹⁴C]-dérivés retrouvée dans 5 soies a été diminué de plus de 25% par rapport au même processus de coloration sans prétraitement.

20

On indiquera :

- par le signe " 0 ", les essais ne montrant pas d'effet soies,
- par le signe " - ", les essais montrant un effet soies empêchant la coloration,

25
- par le signe " + ", les essais montrant un effet soies significatif, et
- par le signe " ++ ", les essais montrant un effet soies important.

30 EXEMPLE COMPARATIF

A titre comparatif, on a réalisé un essai de coloration de soies d'oreilles de porc, sur lesquelles on a appliqué en prétraitement avant coloration, une solution d'éthanol (70% en vol.).

Les résultats (évaluation des effets antipénétration et soies) de cet essai sont présentés dans le tableau 1 ci-après :

TABLEAU 1

	Effet anti-pénétration	Effet soies
Solution d'éthanol à 70% vol. (véhicule)	-	+

Les résultats de ces essais montrent qu'une solution d'éthanol à 70% vol. conduit à une augmentation de la quantité [^{14}C]-PPD et/ou [^{14}C]-dérivés retrouvée dans l'ensemble «peau totale + LR » et à l'apparition d'un effet soies significatif.

EXEMPLE 1

On a réalisé des essais de coloration de soies d'oreilles de porc sur lesquelles on a appliqué, en prétraitement avant coloration, une solution alcoolique contenant 10% en poids d'un polyéthylène glycol par rapport au volume total de la composition. Les résultats (évaluation des effets antipénétration et soies) de ces essais sont présentés dans le tableau 2 ci-après.

TABLEAU 2

Solution contenant 10 % en poids* de polyéthylène glycol**	Masse moléculaire théorique *** (g.mol ⁻¹)	Masse moléculaire d'après le fournisseur (g.mol ⁻¹)	n**	Effet anti-pénétration	Effet soies
PEG-8	300	285-315	6,4	0	0
PEG-45	2000	1900-2200	45	0	0
PEG-90	4000	3500-4500	90,5	+	0
PEG-454	20 000	16000-24000	454,1	+	0
PEG-795	35 000	~35000	795	0	++

*les pourcentages sont exprimés en poids par rapport au volume total de la composition.

** nombre de groupements oxydes d'éthylène dans un polyéthylène glycol répondant à la formule (1) :

5



***calculée à partir de l'équation $M_{th} = 18 + 44 \times n$

10 Les résultats présentés dans le tableau 2 montrent que les compositions contenant 10% en poids de PEG-90 et celles contenant 10% en poids de PEG-454 sont des compositions conformes à l'invention, car l'application en prétraitement de telles compositions conduisent à un effet antipénétration. Ces compositions sont de plus des compositions préférées selon l'invention car elles conduisent en outre à l'absence d'effet soies.

15

Les compositions à base de PEG-6, PEG-45 ou PEG-795 ne sont pas conformes à l'invention car l'application de ces compositions en prétraitement ne conduit pas à un effet antipénétration.

20

EXEMPLE 2

On a réalisé des essais de coloration de soies d'oreilles de porc, sur lesquelles on a appliqué le prétraitement avant coloration, une solution alcoolique contenant 20 % en poids de polyéthylène glycol-90 par rapport au volume total de la composition.

25

Les résultats de ces essais (évaluation des effets antipénétration et soies) sont rassemblés dans le tableau 3 ci-après...

TABLEAU 3

Solution contenant 20 % en poids* de polyéthylène glycol**	Masse moléculaire moyenne d'après fournisseur (en g.mol ⁻¹)	Masse moléculaire théorique*** (en g.mol ⁻¹)	n**	Effet anti-pénétration	Effet soies
PEG-90	3500-4500	4000	90	+	-

*Les pourcentages sont exprimés en poids par rapport au volume total de la composition.

** nombre de groupements oxydes éthylène dans un polyéthylène glycol répondant à la formule (1) :



***calculée à partir de l'équation $M_{th} = 18 + 44 \times n$

Les résultats présentés dans le tableau 2 montrent que les compositions comprenant 20 % en poids de PEG-90 conduisent à un effet anti-pénétration. Ces compositions sont donc des compositions conformes à l'invention. Toutefois, ce ne sont pas des compositions préférées car l'application en prétraitement de telles compositions conduit à l'apparition d'un effet soies empêchant la coloration.

EXEMPLE 3

15 On a réalisé des essais de coloration de soies d'oreilles de porc, sur lesquelles on a appliqué, en prétraitement avant coloration, une solution alcoolique contenant 5 % en poids de PEG-90 par rapport au volume total de la composition. Les résultats de ces essais (évaluation des effets antipénétration et soies) sont rassemblés dans le tableau 4 ci-après.

20

TABLEAU 4

Solution contenant 5% en poids* du polyéthylène glycol	Effet anti-pénétration	Effet soies
PEG-90*	0	0

25 *Les concentrations sont des pourcentages pondéraux par rapport au volume total de la composition.

Les résultats présentés dans le tableau 3 montrent qu'une composition contenant 5% en poids de PEG 4000 n'est pas conforme à l'invention, car l'application de cette composition en prétraitement ne conduit pas à un effet anti-pénétration.

30

EXEMPLE 4

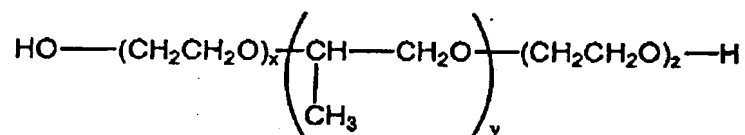
On a réalisé des essais de coloration de soies d'oreilles de porc, sur lesquelles on a appliqué, en prétraitement avant coloration, une solution alcoolique contenant 10 % en poids par rapport au poids volume de la composition de polymères à blocs d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène (Poloxamer 407® et Poloxamer 188®). Les résultats (évaluation des effets antipénétration et soies) de ces essais sont présentés dans le tableau 5.

TABLEAU 5

Solution contenant 10 % en poids* de polymères à blocs d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène**	x**	y**	Effet anti-pénétration	Effet soies
Poloxamer 407®	98	67	+	++
Poloxamer 188®	75	30	0	0

* les pourcentages sont exprimés en poids par rapport au volume total de la composition.

** x et y représentant respectivement le nombre de groupements oxyde d'éthylène et le nombre de groupements oxyde de propylène dans les polymères séquencés répondant à la formule 2 :



(2)

20

Les résultats présentés dans le tableau 5 montrent que l'application en prétraitement d'une composition à base de polymère Poloxamer 407® présente un effet anti-pénétration, tandis que l'application en prétraitement d'une composition à base de polymère Poloxamer 188® ne présente pas un tel effet.

25

Par conséquent, la composition contenant 10% en poids de Poloxamer 407® est donc bien une composition conforme à l'invention.

Toutefois, étant donné que l'application en prétraitement d'une telle composition présente un effet soies important, cette composition n'est pas une composition préférée selon l'invention.

Enfin, la composition contenant 10% en poids de Poloxamer 188® n'est pas une composition conforme à l'invention.

EXEMPLE 5

On a réalisé deux essais de coloration de soies d'oreilles de porc, sur lesquelles on a appliqué, en pré-traitement avant coloration une solution alcoolique de copolymère de polyéthylène glycol et de méthylène diphényldiisocyanate saturé (PP-15®).

Les résultats de ces essais (évaluation des effets antipénétration et soies) sont présentés dans le tableau 6.

TABLEAU 6

Polymère	Concentration (%) [*]	Effet anti-pénétration	Effet soies
PP-15®	10	+	0
	20	++	-

* Les concentrations sont des pourcentages pondéraux par rapport au volume total de la composition.

Les résultats présentés dans le tableau 6 montrent que lorsque la coloration est réalisée avec un prétraitement à l'aide d'une solution de PP-15® on obtient un effet anti-pénétration significatif sans effet soies lorsque la concentration en PP-15® est de 10 % en poids par rapport au volume total de la composition, et avec un effet soies empêchant la coloration des soies lorsque la concentration en PP-15® est de 20 %.

Par conséquent, seule la composition à base de 10% en poids de PP-15® est conforme à l'invention.

EXEMPLE 6

Des essais similaires à ceux des exemples 1 à 5 ont été réalisés avec un mélange de 5% en poids de Poloxamer® et de 5 % en poids de PP-15®, essais dont les résultats (évaluation des effets anti-pénétration et soies) sont présentés dans le tableau 7.

TABLEAU 7

	Effet anti-pénétration	Effet soies
Mélange Poloxamer 407 (5%)*/PP-15 (5%)	+	0

10

*les pourcentages sont exprimés en poids par rapport au volume total de la composition.

Les résultats présentés dans le tableau 7 montrent qu'une composition contenant un mélange de 5 % en poids de Poloxamer 407® et 5 % en poids de PP-15® présente un anti-pénétration significatif sans effet soies.

Une telle composition est donc non seulement conforme à l'invention, mais est également une composition préférée.

REVENDECATIONS

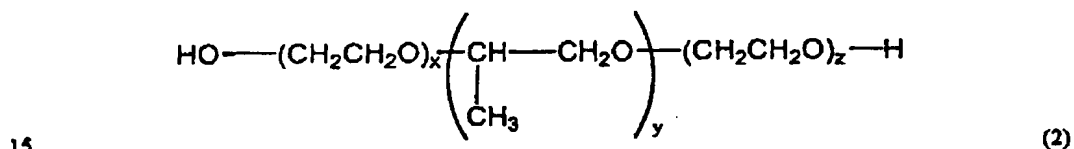
1. Composition anti-pénétrante de prétraitement capillaire comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, une quantité efficace supérieure à 5 % en poids du poids par rapport au volume total de la composition d'au moins un polymère oxyéthyléné choisi dans le groupe constitué par :

a) les polyéthylène glycol répondant à la formule générale (1) :



où n est supérieur à 45 et inférieur à 795,

b) les polymères séquencés à blocs d'oxyde d'éthylène et d'oxyde d'propylène, répondant à la formule (2) :



où

- x et z sont tels que l'un au moins de x et z est supérieur à 75, et
- y est supérieur à 30,

c) le copolymère de polyéthylène glycol comprenant 8 groupements d'oxyde d'éthylène successifs et de dicyclohexylméthane diisocyanate répondant à la formule (3) :



où x est compris entre 1 et 4 tel que la masse moléculaire moyenne du copolymère est de 1800 g.mol⁻¹.

d) les mélanges de deux ou plus des composés a), b) et c).

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que la quantité de polymère oxyéthyléné dans la composition est inférieure à 20% en poids, et de préférence inférieure à 15% en poids et mieux de l'ordre de 10 % en poids par rapport au volume total de la composition.

3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que le polyéthylène glycol a) comprend 75 à 600 groupes oxyde d'éthylène par molécule.

5 4. Composition selon la revendication 3, caractérisée en ce que le polyéthylène glycol est choisi parmi les polyéthylène glycol PEG-90, PEG-100, PEG-135, PEG-180, PEG-200, PEG-240, PEG-350 et PEG-454.

5. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que, dans le cas d'un polymère séquencé à blocs d'oxyde d'éthylène et de propylène b) répondant à la formule 2), l'un au moins de x et z est égal ou
10 supérieur à 80 et y est supérieur à 45.

6. Composition selon la revendication 5, caractérisée en ce que x et z sont égaux à 98 et y est égal à 67.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le milieu physiologiquement acceptable
15 est en milieu solubilisant du polymère oxyéthyléné, de préférence à propriété bactériologique.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le milieu physiologiquement acceptable comprend un solvant ou un mélange de solvants du polymère oxyéthyléné.

20 9. Composition selon la revendication 8, caractérisée en ce que le solvant est choisi parmi l'eau, les alcools, les éthers, le diméthylsulfoxyde, la N-méthylpyrrolidone, les acétones, et leurs mélanges.

10. Composition selon la revendication 9, caractérisée en ce que les alcools sont choisis parmi les alcanols, l'alcool benzylique ou les
25 alcanediols.

11. Composition selon la revendication 10, caractérisée en ce que les alcanols sont des alcanols inférieurs (C_1 - C_6), de préférence l'éthanol et l'isopropanol.

12. Composition selon la revendication 10, caractérisée en ce que les
30 alcanediols sont choisis parmi l'éthylène glycol, le propylène glycol et le pentanediol.

13. Composition selon la revendication 9, caractérisée en ce que le solvant est un mélange eau/alcool.

14. Composition selon la revendication 13, caractérisée en ce que
35 l'alcool représente jusqu'à 80 % en volume du mélange eau/alcool.

15. Composition selon la revendication 14, caractérisée en ce que le mélange eau/alcool est un mélange eau/éthanol comprenant 70% en volume d'éthanol par rapport au poids du mélange eau/éthanol.

16. Composition selon l'une quelconque des revendications
 5 précédentes, caractérisée en ce qu'elle contient en outre des adjuvants cosmétiques choisis parmi les gélifiants et/ou épaississants classiques, les tensioactifs anioniques, non ioniques, cationiques ou amphotères, les agents propénétrants, les émulsionnants, les parfums, les conservateurs, les charges, les filtres solaires, les protéines, les vitamines, les provitamines, les
 10 polymères non fixants anioniques, non ioniques, cationiques ou amphotères, les agents hydratants, les émoullients, les agents adoucissants, les huiles minérales, végétales ou synthétiques, les actifs hydrophiles ou lipophiles comme les céramides et les pseudocéramides, les agents anti-mousse, les agents antiperspirants, les agents anti-radicaux libres, les bactéricides, les
 15 séquestrants, les anti-pelliculaires, les agents alcalinisants, les silicones volatiles ou non, linéaires ou cycliques, modifiées ou non, les polyols, et tout autre additif classiquement utilisé dans les compositions cosmétiques destinées à être appliquées sur les cheveux.

17. Procédé pour limiter la pénétration dans la peau et/ou les fibres
 20 kératiniques d'au moins un colorant, de préférence un colorant d'oxydation, contenu dans une composition de coloration capillaire, caractérisé en ce qu'il consiste à appliquer sur le cuir chevelu et sur les cheveux en prétraitement, avant un processus de coloration des cheveux utilisant la composition de coloration capillaire, une composition anti-pénétrante de prétraitement
 25 capillaire telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 16.

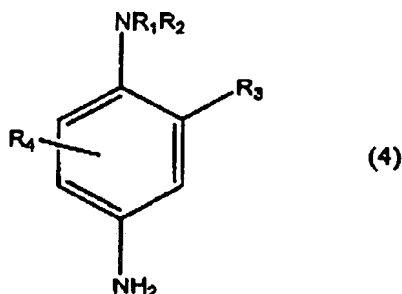
18. Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que la durée d'application sur le cuir chevelu et sur les cheveux de la composition antipénétrante est de 5 secondes à une heure, et de préférence de 1 à 10 minutes.

30 19. Procédé selon la revendication 17 ou 18, caractérisé en ce que le colorant d'oxydation est choisi parmi les bases d'oxydation, les coupleurs, les orthodiphénols et leurs mélanges.

20. Procédé selon la revendication 19, caractérisée en ce que les bases d'oxydation sont choisies parmi les ortho- et para-phénylène diamines,
 35 les bases doubles, les ortho- et para-aminophénols, les bases

hétérocycliques, ainsi que les sels d'addition de tous ces composés avec un acide.

21. Procédé selon la revendication 20, caractérisé en ce que les bases d'oxydation sont choisies parmi les para-phénylènediamines répondant à la formule (4) :



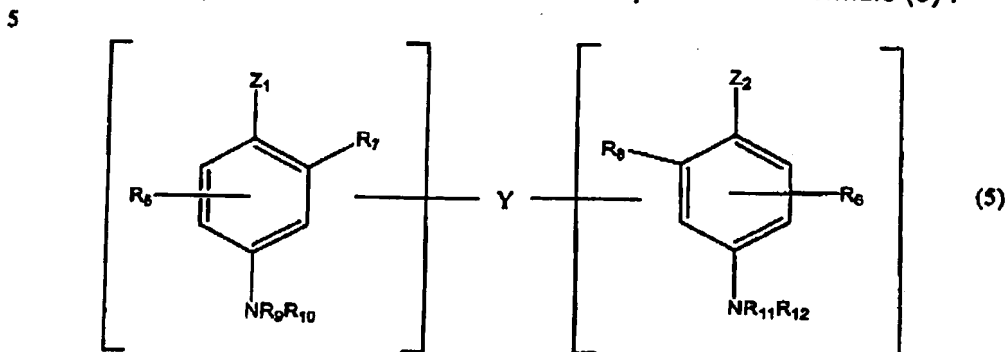
dans laquelle :

- 10 R_1 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$, monohydroxyalkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$, polyhydroxyalkyle en $\text{C}_2\text{-C}_4$, alcoxy($\text{C}_1\text{-C}_4$)alkyle($\text{C}_1\text{-C}_4$), alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$ substitué par un groupement azoté, phényle ou 4'-aminophényle ;
- R_2 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$, monohydroxyalkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$ ou polyhydroxyalkyle en $\text{C}_2\text{-C}_4$, alcoxy($\text{C}_1\text{-C}_4$)alkyle($\text{C}_1\text{-C}_4$) ou alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$ substitué par un groupement azoté ;
- 15 R_3 représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel qu'un atome de chlore, un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$, sulfo, carboxy, monohydroxyalkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$ ou hydroxyalcoxy en $\text{C}_1\text{-C}_4$, acétylaminoalcoxy en $\text{C}_1\text{-C}_4$, métylaminoalcoxy en $\text{C}_1\text{-C}_4$ ou carbamoylaminoalcoxy en $\text{C}_1\text{-C}_4$;
- 20 R_4 représente un atome d'hydrogène, d'halogène ou un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$;
- R_1 et R_2 peuvent également former avec l'atome d'azote qui les porte un hétérocycle azoté à 5 ou 6 chaînons éventuellement substitué par un ou
- 25 plusieurs groupements alkyle, hydroxy ou uréido.

22. Procédé selon la revendication 21, caractérisé en ce que les para-phénylène diamines sont choisies parmi la paraphénylènediamine, la paratolylène diamine, la 2-isopropyl-paraphénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthyl-paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl-paraphénylènediamine,

la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)-paraphénylènediamine, la 2-chloro-paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

23. Procédé selon la revendication 20, caractérisé en ce que les bases d'oxydation sont des bases doubles répondant à la formule (5) :



dans laquelle :

10 Z_1 et Z_2 , identiques ou différents, représentent un radical hydroxyle ou $-NH_2$ pouvant être substitué par un radical alkyle en C_1-C_4 ou par un bras de liaison Y ;

le bras de liaison Y représente une chaîne alkylène comportant de 1 à 14 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée pouvant être interrompue ou terminée par un ou plusieurs groupements azotés et/ou par un ou plusieurs
15 hétéroatomes tels que des atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote, et éventuellement substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ou alcoxy en C_1-C_8 ;

R_5 et R_6 représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyl en C_1-C_4 , monohydroxyalkyle en C_1-C_4 , polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 ,
20 aminoalkyle en C_1-C_4 ou un bras de liaison Y ;

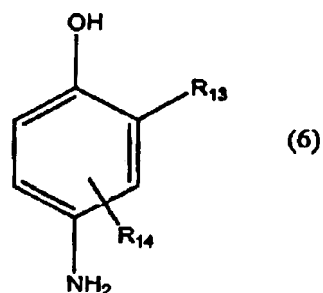
• R_7 , R_8 , R_9 , R_{10} , R_{11} et R_{12} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un bras de liaison Y ou un radical alkyle en C_1-C_4 ;

étant entendu que les composés de formule (5) ne comportent qu'un seul bras de liaison Y par molécule.

25 24. Procédé selon la revendication 23, caractérisé en ce que les bases doubles sont choisies parmi le N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl)

tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthyl-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, le 1,8-bis-(2,5-diaminophénoxy)-3,5-dioxaoctane, et leurs sels d'addition avec un acide.

25. Procédé selon la revendication 20, caractérisé en ce que les bases d'oxydation sont des para-aminophénols répondant à la formule (6) :



dans laquelle :

- R₁₃ représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel que le fluor, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, alcoxy(C₁-C₄)alkyle(C₁-C₄) ou aminoalkyle en C₁-C₄, ou hydroxyalkyl(C₁-C₄)aminoalkyle en C₁-C₄ ;
- R₁₄ représente un atome d'hydrogène ou un atome d'halogène tel que le fluor, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, aminoalkyle en C₁-C₄, cyanoalkyle en C₁-C₄ ou alcoxy(C₁-C₄)alkyle(C₁-C₄).

26. Procédé selon la revendication 25, caractérisé en ce que les para-aminophénols sont choisis parmi le para-aminophénol, le 4-amino-3-méthylphénol, le 4-amino-3-fluorophénol, le 4-amino-3-hydroxyméthylphénol, le 4-amino-2-méthylphénol, le 4-amino-2-hydroxyméthylphénol, le 4-amino-2-méthoxyméthylphénol, le 4-amino-2-aminométhylphénol, le 4-amino-2-(β -hydroxyéthyl-aminométhyl)phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

27. Procédé selon la revendication 20, caractérisé en ce que les bases d'oxydation sont des orthodiphénols choisis parmi le 2-amino-phénol, le 2-amino-1-hydroxy-5-méthylbenzène, le 2-amino-1-hydroxy-6-méthyl-

benzène, le 5-acétamido-2-amino-phénol, et leurs sels d'addition avec un acid .

28. Procédé selon la revendication 20, caractérisé en ce que les bases d'oxydation sont des bases hétérocycliques choisies parmi les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques, les dérivés pyrazoliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

29. Procédé selon la revendication 28, caractérisé en ce que les dérivés pyridiniques sont choisis parmi la 2,5-diamino-pyridine, la 2-(4-méthoxyphényl)amino-3-amino-pyridine, la 2,3-diamino-6-méthoxy-pyridine, la 2-(β -méthoxyéthyl)amino-3-amino-6-méthoxy pyridine, et la 3,4-diamino-pyridine.

30. Procédé selon la revendication 28, caractérisé en ce que les dérivés pyrimidiniques sont choisis parmi la 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine, la 4-hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidine, la 2-hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidine, la 2,4-dihydroxy-5,6-diaminopyrimidine, la 2,5,6-triaminopyrimidine, et les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques tels ceux mentionnés dans la demande de brevet FR-A-2 750 048 et parmi lesquels on peut citer la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la 2,5-diméthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ; la 2,7-diméthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ; le 3-amino-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol ; le 3-amino-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-5-ol ; le 2-(3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamino)-éthanol; le 2-(7-amino-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamino)-éthanol; le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol; le 2-[(7-amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol; la 5,6-diméthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine; la 2,6-diméthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine; la 2, 5, N7, N7-tetraméthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine; la 3-amino-5-méthyl-7-imidazolylpropylamino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine; et leurs sels d'addition et leurs formes tautomères, lorsqu'il existe un équilibre tautomérique.

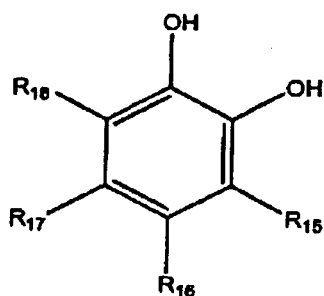
31. Procédé selon la revendication 28, caractérisé en ce que les dérivés pyrazoliques sont choisis parmi le 4,5-diamino-1-méthyl-pyrazole, le 3,4-diamino-pyrazole, le 4,5-diamino-1-(4'-chlorobenzyl)-pyrazole, le 4,5-diamino 1,3-diméthyl-pyrazole, le 4,5-diamino-3-méthyl-1-phényl pyrazole, le 4,5-diamino 1-méthyl-3-phényl-pyrazole, le 4-amino-1,3-diméthyl-5-

hydrazino-pyrazol , le 1-benzyl-4,5-diamino-3-méthyl-pyrazole, le 4,5-diamino-3-tert-butyl-1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino-1-tert-butyl-3-méthyl-pyrazole, le 4,5-diamino-1-(β-hydroxyéthyl)-3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino-1-(β-hydroxyéthyl)- pyrazole, le 4,5-diamino-1-éthyl-3-méthyl-pyrazole, le 4,5-diamino-1-éthyl-3-(4'-méthoxyphényl)-pyrazole, le 4,5-diamino-1-éthyl-3-hydroxyméthyl-pyrazole, le 4,5-diamino-3-hydroxyméthyl-1-méthyl-pyrazole, le 4,5-diamino-3-hydroxyméthyl-1-isopropyl-pyrazole, le 4,5-diamino-3-méthyl-1-isopropyl-pyrazole, le 4-amino-5-(2'-aminoéthyl)amino-1,3-diméthyl-pyrazole, le 3,4,5-triamino-pyrazole, le 1-méthyl-3,4,5-triamino-pyrazole, le 3,5-diamino-1-méthyl-4-méthylamino-pyrazole, et le 3,5-diamino-4-(β-hydroxyéthyl)amino-1-méthyl-pyrazole.

32. Procédé selon l'une quelconque des revendications 20 à 31, caractérisée en ce que la base d'oxydation représente de 0,0005 à 12 % en poids, et de préférence de 0,005 à 8 % en poids du poids total de la composition.

33. Procédé selon la revendication 19, caractérisé en ce que les orthodiphénols comportent un cycle benzénique ou un cycle aromatique condensé portant au moins deux groupes hydroxyle sur deux atomes de carbone consécutifs du cycle.

34. Procédé selon la revendication 33, caractérisé en ce que les orthodiphénols sont des composés de formule :



(7)

dans laquelle les substituants R₁₅ à R₁₈, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un halogène, un radical hydroxyle,

carboxyle, carboxylate d'alkyle, amino éventuellement substitué, alkyle linéaire ou ramifié éventuellement substitué, alcényle linéaire ou ramifié éventuellement substitué, cycloalkyle éventuellement substitué; alcoxy, alkoxyalkyl, alkoxyaryle, le groupe aryle pouvant être éventuellement substitué, aryle, aryle substitué, un radical hétérocyclique éventuellement substitué, un radical contenant éventuellement un ou plusieurs atomes de silicium, où deux des substituants R_{15} à R_{18} peuvent former conjointement un cycle saturé ou insaturé contenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes et éventuellement condensé avec un ou plusieurs cycles saturés ou insaturés contenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes.

35. Procédé selon la revendication 33, caractérisé en ce que les orthodiphénols sont choisis parmi les flavanols, les flavonols, les anthocyaninidines, les anthocyanines, les hydroxybenzoates, les flavones, les iridoïdes, ces composés pouvant être éventuellement osylés et/ou sous forme d'oligomères, les hydroxystilbènes éventuellement osylés, la 3,4-dihydroxyphénylalanine et ses dérivés, la 2,3-dihydroxyphénylalanine et ses dérivés, la 4,5-dihydroxyphénylalanine et ses dérivés, le 4,5-dihydroxyindole et ses dérivés, le 5,6-dihydroxyindole et ses dérivés, le 6,7-dihydroxyindole et ses dérivés, le 2,3-dihydroxyindole et ses dérivés, les dihydroxycinnamates, les hydroxycoumarines, les hydroxyisocoumarines, les hydroxycoumarones, les hydroxyisocoumarones, les hydroxychalcones, les hydroxychromones, les anthocyanes, les quinones, les hydroxyxantones, et les mélanges de deux ou plus des composés précédents.

36. Procédé selon la revendication 35, caractérisé en ce que les orthodiphénols sont choisis parmi le 5,6-dihydroxyindole et l'acide 5,6-dihydroxyindole carboxylique.

37. Procédé selon l'une des revendications 19 à 36, caractérisé en ce que les orthodiphénols sont contenus dans des extraits de plantes, de fruits, ou d'agrumes, ou encore dans des mélanges de ces extraits.

38. Procédé selon la revendication 37, caractérisé en ce que les orthodiphénols sont contenus dans des extraits de thé, de raisin, de pomme, de banane, ou de pomme de terre, ou encore dans des mélanges de ces extraits.

39. Procédé selon La revendication 19 caractérisé en ce que les coupleurs sont choisis parmi les méta-aminophénols, les méta-phénylènediamines, les métadiphénols, les naphthols et les coupleurs hétérocycliques tels que par exemple les dérivés indoliques, les dérivés indoliniques, le sésamol et ses dérivés, les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrazolotriazoles, les pyrazolones, les indazoles, les benzimidazoles, les benzothiazoles, les benzoxazoles, les 1,3-benzodioxoles, les quinolines et leurs sels d'addition avec un acide.

40. Procédé selon la revendication 39, caractérisé en ce que les coupleurs sont choisis parmi le 2,4-diamino 1-(β -hydroxyéthoxy) benzène, le 2-méthyl 5-amino phénol, le 5-N-(β -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 3-amino phénol, le 1,3-dihydroxy benzène, le 1,3-dihydroxy 2-méthyl benzène, le 4-chloro 1,3-dihydroxy benzène, le 2-amino 4-(β -hydroxyéthylamino) 1-méthoxy benzène, le 1,3-diamino benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, le sésamol, le 1-amino 2-méthoxy 4,5-méthylènedioxy benzène, l' α -naphthol, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl indole, la 6-hydroxy indoline, la 2,6-dihydroxy 4-méthyl pyridine, le 1-H 3-méthyl pyrazole 5-one, le 1-phényl 3-méthyl pyrazole 5-one, la 2-amino 3-hydroxypyridine, le 3,6-diméthyl-pyrazolo-[3,2-c]-1,2,4-triazole, le 2,6-diméthyl-pyrazolo-[1,5-b]-1,2,4-triazole et leurs sels d'addition avec un acide.

41. Procédé selon la revendication 39 ou 40, caractérisé en ce que le ou les coupleurs représentent de 0,0001 à 15% en poids du poids total de la composition, et de préférence de 0,001 à 10%.

42. Procédé selon l'une des revendications 17 à 41, caractérisé en ce que la composition de coloration capillaire comprend un ou plusieurs colorants directs, choisis de préférence parmi les colorants nitrés, azoïques ou anthraquinoniques, neutres, cationiques ou anioniques.

43. Procédé selon la revendication 42 caractérisé en ce que le ou les colorants directs représentent de 0,001 à 20% en poids, de préférence de 0,01 à 10% en poids du poids total de la composition.

44. Procédé selon l'une quelconque des revendications 17 à 43, caractérisé en ce que la composition de coloration capillaire comprend un ou plusieurs acides aminés et/ou une ou plusieurs protéines.

45. Procédé selon la revendication 44, caractérisé en ce que le ou les acides aminés comprennent au moins un groupe thiol et sont choisis parmi les acides aminés ayant une fonction amine en position α par rapport à une fonction acide carboxylique.

5 46. Procédé selon la revendication 45, caractérisé en ce que le ou les acides aminés sont choisis parmi la cystéine et ses dérivés, les protéines sont choisis parmi le glutathion et ses dérivés.

47. Procédé selon l'une des revendications 42 à 46, caractérisé en ce que le rapport molaire du (ou des) acide(s) aminé(s) et du (ou des) protéines
10 au(x) colorant(s) d'oxydation varie de 0,001 à 50, de préférence de 0,01 à 5, et mieux de 0,05 à 2,5.

48. Procédé selon l'une quelconque des revendications 17 à 47, caractérisé en ce que la composition de coloration capillaire comprend en outre une enzyme.

15 49. Procédé selon la revendication 48, caractérisé en ce que l'enzyme est choisie parmi les pyranose oxydases, les glucose oxydases, les glycérol oxydases, les lactate oxydases, les pyruvate oxydases, les uricases, les choline oxydases, les sarcosine oxydases, les bilirubines oxydases, les laccases, les tyrosinases, les peroxydases, les catalases, les
20 superoxydesdimutases et leurs mélanges, ou parmi des extraits végétaux ou animaux contenant des enzymes précitées.

50. Procédé selon la revendication 49, caractérisé en ce que l'enzyme est choisie parmi les tyrosinases.

51. Procédé selon la revendication 49 ou 50, caractérisé en ce que la
25 composition de coloration capillaire comprend $5 \cdot 10^{-3}$ à 5 mg, de préférence $5 \cdot 10^{-2}$ à 0,5 mg d'enzyme par millilitre de composition finale.

52. Procédé selon l'une quelconque des revendications 17 à 51, caractérisé en ce que le colorant d'oxydation est présent en une quantité de 1 mM à 10 mM par litre de composition.

30 53. Procédé selon l'une quelconque des revendications 17 à 52, caractérisé en ce que la composition de coloration capillaire comporte également une quantité effective d'un système comprenant un premier constituant choisi parmi les sels et oxydes de Mn(II) et/ou de Zn(II) et leurs mélanges et un second constituant choisi parmi les hydrogénocarbonates

alcalins, les hydrogénocarbonates alcalino-terreux et leurs mélanges, les proportions du premier et du second constituant étant telles que :

$$\frac{[Mn(II)]}{[HCO_3]} \leq 1 \text{ avec } [Mn(II)] \neq 0$$

5

$$\frac{[Zn(II)]}{[HCO_3]} \leq 1 \text{ avec } [Zn(II)] \neq 0$$

$$\frac{[Mn(II) + Zn(II)]}{[HCO_3]} \leq 1 \text{ avec } [Mn(II)] \text{ et } [Zn(II)] \neq 0$$

10 où $[Mn(II)]$, $[Zn(II)]$ et $[HCO_3]$ représentent respectivement les concentrations molaires en Mn(II), Zn(II) et HCO_3 dans la composition.

54. Composition selon la revendication 53, caractérisée en ce que le rapport $\frac{[Mn(II)]}{[HCO_3]}$ varie de 10^{-5} à 10^{-1} , de préférence de 10^{-3} à 10^{-2} , et mieux est de l'ordre de $5 \cdot 10^{-3}$.

15 55. Composition selon la revendication 53 ou 54, caractérisée en ce que le rapport $\frac{[Zn(II)]}{[HCO_3]}$ varie de 10^{-4} à 1, de préférence de 10^{-3} à 1, et mieux est de l'ordre de $5 \cdot 10^{-1}$.

56. Composition selon l'une quelconque des revendications 53 à 55, caractérisée en ce que le rapport $\frac{[Mn(II) + Zn(II)]}{[HCO_3]}$ varie de 10^{-5} à 10^{-1} , d

20 préférence 10^{-3} à 10^{-2} .

57. Composition selon l'une quelconque des revendications 53 à 55, caractérisée en ce que les sels de Mn(II) et de Zn(II) sont choisis parmi les chlorure, fluorure, iodure, sulfate, phosphate, nitrate, perchlorate, les sels d'acides carboxyliques et leurs mélanges.

25 58. Composition selon l'une quelconque des revendications 53 à 57, caractérisée en ce que le sel de Mn(II) et/ou de Zn(II) est le chlorure.

59. Composition selon l'une quelconque des revendications 53 à 58, caractérisée en ce que les sels d'acides carboxyliques sont des sels d'acides carboxyliques hydroxylés.

60. Composition selon l'une quelconque des revendications 53 à 58, caractérisée en ce que le sel d'acide carboxylique hydroxylé est le gluconate.

61. Composition selon l'une quelconque des revendications 53 à 60, caractérisée en ce que l'hydrogénocarbonate est choisi parmi
s l'hydrogénocarbonate de sodium, l'hydrogénocarbonate de potassium et leurs mélanges.